

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107958

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl.

C08L101/02
B32B 27/06
C08G 73/06
C08J 5/24
C08L101/04
// C08G 65/40
C08G 75/20
C08G 79/04

(21)Application number : 05-133215

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 03.06.1993

(72)Inventor : AFZALI-ARDAKANI ALI

GOTRO JEFFREY T
HEDRICK JEFFREY C
PAPATHOMAS KONSTANTINOS
PATEL NIRANJAN M
SHAW JANE M
VIEHBECK ALFRED

(30)Priority

Priority number : 92 923723 Priority date : 31.07.1992 Priority country : US

(54) MODIFIED DICYANATE ESTER RESIN HAVING ENHANCED FRACTURE TOUGHNESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new modified polycyanurate resin having enhanced fracture toughness and improved perforating property.

CONSTITUTION: The resin consists of a fluorine-contg. cyanate and a fluorine- contg. thermoplastic polymer, and is thermally curable at 180-325°C. The resin in the cured state comprises a fluorine-contg. polycyanurate network having plural discrete phases of the fluorine-contg. thermoplastic polymer dispersed therein and the thermoplastic polymer phases are of submicron size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2501286

[Date of registration] 13.03.1996

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Citation 2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107958

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/02	L T B	7242-4 J		
B 32 B 27/06		7258-4 F		
C 08 G 73/06	N T M	9285-4 J		
C 08 J 5/24	C F J	7310-4 F		
C 08 L 101/04	L T A	7242-4 J		

審査請求 有 請求項の数13(全 27 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-133215	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESSES MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)6月3日	(72)発明者	アリ・アフザリーアルダカニ アメリカ合衆国ニューヨーク州10598、ヨークタウンハイツ、ウッドランドドライブ 9-1
(31)優先権主張番号	923723	(74)代理人	弁理士 合田 深 (外2名)
(32)優先日	1992年7月31日		
(33)優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 破壊靭性の高い改質ジシアネットエステル樹脂

(57)【要約】

【目的】 破壊靭性が高く、かつ穿孔性が改良された新規な改質ポリシアヌレート樹脂の提供。

【構成】 フッ素含有シアネートおよびフッ素含有熱可塑性重合体からなり、前記物質は温度180~325°Cで熱硬化可能であり、硬化された状態の前記物質はその中に分散された前記フッ素含有熱可塑性重合体の複数の離散相を有するフッ素含有ポリシアヌレート網目構造を含み、前記熱可塑性重合体相はミクロン以下の大きさである、樹脂。

【特許請求の範囲】

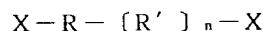
【請求項1】 フッ素含有シアネートおよびフッ素含有熱可塑性重合体からなる硬化性物質であって、前記物質は温度180～325℃で熱硬化可能であり、硬化された状態の前記物質は、その中に分散された前記フッ素含有熱可塑性重合体の複数の離散相を有するフッ素含有ポリシアヌレート網目構造を含み、前記熱可塑性重合体相はミクロン以下の大きさである、上記硬化性物質。

【請求項2】 前記シアネートが次の構造式：



(式中、Rはフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、R'はフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、RまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されていなければならず、そしてnは0～10である)を有する請求項1に記載の硬化性物質。

【請求項3】 前記フッ素含有熱可塑性重合体が次の構造式：



(式中、Xは-CN基と反応することが可能な任意の基であり、

Rは、フッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、

R'は、フッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、そしてRまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されていなければならず、そしてnは0～10である)を有する請求項1に記載の硬化性物質。

【請求項4】 前記未硬化物質の硬化を促進する触媒を含有する請求項1に記載の硬化性物質。

【請求項5】 請求項1に記載の前記硬化性物質を含浸された強化材からなり約200℃～325℃の温度範囲内で熱硬化できるプリプレグ。

【請求項6】 請求項5に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

【請求項7】 導電性粒子を有する混合物中に請求項1に記載の硬化性物質を含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

【請求項8】 热伝導性粒子を有する混合物中に請求項5に記載のプリプレグを含む熱伝導性複合材料を形成することが可能な混合物。

【請求項9】 請求項6に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合させた少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

【請求項10】 複数の層からなりその少なくとも1層

が請求項1に記載の硬化状態の物質で形成され、その少なくとも1層が熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成される複数の層からなる物品。

【請求項11】 ポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネート樹脂から生成されるポリシアヌレートよりなる群から選ばれる同一または異なってもよい複数の熱可塑性または熱硬化性の層からなる請求項10に記載の物品。

【請求項12】 热硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供するために、請求項1に記載の熱硬化性材料が溶媒溶液または溶融溶液から導電性電気回路層上に塗布され、物品が前記の熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とする、重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性電気回路層からできている多層物品。

【請求項13】 前記熱硬化性材料を硬化後に均一な誘電層を提供するために、請求項1に記載の前記硬化性物質が溶媒溶液または溶融物から前記基体上に塗布される多層物品を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 発明の技術分野本発明は、概略的に云つて反応性の熱可塑性オリゴマーを混入した結果としての破壊抵抗の大きい硬化性シアネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、ジシアネートエステル樹脂に可溶性である少なくとも1種類の熱可塑性重合体改質剤を含有するジシアネートエステル樹脂を含む組成物に関する。前記熱可塑性重合体は硬化の間にその場所(in-situ)で相分離プロセスを受けて微細相分離された多相熱硬化性材料を生成する。

【0002】 従つて、本発明は、ガラス転移温度および破壊韌性のような調節可能な性質を有する低誘電率材料を包含する。改質シアネート樹脂は低い誘電率を有し、さまざまな種類の補強材に含浸させたとき、抑制された熱膨張率(CTE)または非常に低い誘電率のいずれかまたは両方を有する絶縁材が得られる。

【0003】 さらに、本発明は高い熱安定性、抑制されたCTEと共に調節可能なガラス転移温度を示す、改質シアネート樹脂材料と無機または金属粒子とからなる熱または電気を伝導するのに有用な硬化性材料に関する。

【0004】 その上、本発明は電子パッケージ構造物、接着剤および航空宇宙構造物品の製造に使用するためのプリプレグ層の成形加工に有用な硬化性材料に関する。

【0005】 さらにまた、本発明は、低誘電率およびガラス転移温度や破壊韌性のような調節可能な性質を有する熱硬化性材料が必要とされる電子パッケージに使用するための材料、および該材料の製造方法に関する。

【0006】 更に詳しくは、本発明は、1層以上の誘電性層を含むことができて2層またはそれ以上の誘電性層の間に貫通孔またはバイア、または2層間の盲バイアを

含む電気的相互接続を組み入れることができる、印刷回路板、半導体チップ担体、メタルコア板、反応射出成形（RIM）カード、マルチチップモジュールおよび多層薄膜回路構造物の作製に有用な改質シアネート樹脂に関する。本発明は、表面マウント電子部品のための基体材料として使用するために十分に適している。

【0007】さらにまた本発明は、高い熱安定性、調節可能なガラス転移温度、難燃性ならびに抑制されたCTEまたは低い誘電率のどちらかまたは両方を示す、改質シアネート樹脂材料および補強材とからなる改良された材料およびそれから作製された印刷回路板に関する。

【0008】

【従来の技術】ある特定のシアネートエスチル樹脂をベースにしたポリシアヌレート熱硬化性樹脂は、低い誘電率、優れた熱安定性、低い水分吸収、高いガラス転移温度、およびエポキシ樹脂に類似した加工特性（溶融物または溶液加工可能な）のような多数の魅力的な性質を有する。

【0009】これらのポリシアヌレート熱硬化性樹脂の他の魅力的な性質としては、メチルエチルケトン溶解性、硬化時に揮発物が形成されないこと、顕著な接着性、光像形成性（必要であれば）および固有の難燃性が挙げられる。

【0010】しかしながら、これらのポリシアヌレート熱硬化性樹脂材料の電子パッケージ応用（例えば、プリプレグ、積層板、回路板）における使用は、応力を受けたときまたはバイア形成のような加工の間に亀裂を受けやすくなるそれらの樹脂の脆い性質のゆえに制限される。この固有の脆さは網状構造の高い架橋密度によるものであり、このことは不十分な破壊靭性を生じる。上述のポリシアヌレートの破壊靭性を高めるかなりの努力がなされているけれどもパッケージングに有用とするためにこれらの材料の機械的性質のさらなる改良が必要とされる（本明細書に使用されるとき、「破壊靭性」はプラスチック中に亀裂を広げるために、どれ位のエネルギーが必要であるかの基準である）。

【0011】Prevorsek等の米国特許第4,147,360号明細書は、その中に高分子量のポリエスチルカーボネートが細かく分散されている架橋ポリシアヌレート網目構造（network）を含有する組成物を開示している。

【0012】この参考文献は、熱可塑性プラスチックが物理的性質を高めるためにポリシアヌレート熱硬化性樹脂に化学的に混入されることにおいて本発明と類似している。

【0013】Prevorsek等の特許においては、シアネートエスチル樹脂および熱可塑性改質剤の両方の化学構造が本発明に開示されているものと相違する。本発明は、高いTg、低い誘電率、固有の難燃性、およびメチルエチルケトン溶解度を有する高度にフッ素化された材料を開示している。

【0014】Prevorsek等は、「熱可塑重合体とジシアネートモノマーの同時沈殿をもたらす」溶媒の使用を開示している。

【0015】Prevorsek等に対して、本発明は先ず、ジシアネートモノマー樹脂に実際に溶解するフッ素含有熱可塑性重合体（すなわち、改質剤）を記述する。従って本質的に、ジシアネートは改質剤重合体のための溶媒である。この現象は、本発明の組成物の熱硬化の間に微小相分離、したがってその結果として生じる改良された力学的性質を得るための一つの鍵である。これは、生じる相分離が全て溶媒蒸発の間に、熱硬化のかなり前に生じる点でPrevorsek等により利用された研究方法と相違する。これは、本発明に存在する非常に小さな相を考慮する重要な際立った特徴である。

【0016】Shimpの米国特許第4,902,752号明細書は、熱可塑性樹脂でポリシアヌレートを強化することを開示している。Shimpは他の関連のある先行技術の参考文献をその明細書中に開示しているが、その内容は参照によって本明細書中に取り入れられている。更に詳しくは、Shimpは、最初はポリイソシアネートエスチルに溶解できるが硬化中に相分離する、無定形の、芳香族熱可塑性樹脂と混合した多価フェノールのポリイソシアネートエスチルの混合物から製造した硬化性組成物を開示している。Shimpの反応物は処理することが困難であり、かつ使用された溶媒は本来環境的問題を引き起こすことから、本発明では機能しないであろう。本発明においては、シアネートエスチル樹脂と熱可塑性樹脂の両方の化学構造がShimp等により開示されたものと異なる。

【0017】Mackenzie等のヨーロッパ特許出願第0412827A2は、ポリアリールスルホン熱可塑性化合物およびシアネートエスチル樹脂を含有する纖維強化樹脂組成物を開示している。この参考文献は、熱可塑性樹脂がポリシアヌレート熱硬化性樹脂中に化学的に混入されてその物理的性質を変えることにおいて本発明に類似している。本発明とこの参考文献との間の一つの相違は、シアネートエスチル樹脂と熱可塑性改質剤の両方の化学構造が異なることである。本発明は、高いTg、低い誘電率、固有の難燃性、およびメチルエチルケトン溶解度を有する高度にフッ素化された材料を包含する。Mackenzie等により開示された樹脂組成物は、メチルエチルケトン可溶性でなく、難燃性および固有の低い誘電率を持たない。これらの特質は本発明に独特のものであり溶液加工を利用するエレクトロニクス応用にとって不可欠である。

【0018】Cox等の米国特許第4,745,215号明細書は、ジシアネートジフェニル六フッ化アルカンを適当な補強繊物に含浸させることができてそれらのガラス転移温度以上の高められた温度、すなわち約320°Cで1時間熱硬化できることを開示している。硬化生成物は高温および/または電気絶縁用途、例えば積層回路板に

とて好都合な性質を有する。これらの性質には低い誘電率、高いガラス転移温度および高い熱分解温度が含まれる。しかしながら、そのような系は低い破壊抵抗を有し、それゆえ電子パッケージに使用するために改良されることが必要であることもまた認められる。

【0019】

【発明の概要】本発明は、破壊韌性が高くかつ穿孔性が改良された新規な改質ポリシアヌレート樹脂からなる。使用に適する改質剤は、ポリシアヌレート網目と組合せたとき高温安定性を減少させない比較的高いガラス転移温度(T_g) (すなわち、約140~200°C)を持つ強靭な、延性のエンジニアリングサーモプラスチックである。その材料は高い T_g 、低い誘電率を有していて従来の技術によって加工することができる。

【0020】本発明は、シアネートエステル化学に基づく熱硬化性重合体の破壊韌性を改善する。それは特別に製造した熱可塑性重合体を熱硬化性樹脂の網目構造中へ混入することを含む。これらの改質剤は固有の低い誘電率を有し、フッ素化ジシアネートを併用して低い誘電率を有する熱可塑性の改質 (TPM) ポリシアヌレート材料を生じる。重合体混合組成物は破壊韌性がかなり高くかつ耐熱崩壊性が高い。

【0021】印刷回路板に使用される高分子材料は、破壊韌性、すなわち取り扱いおよび使用によって生じる表面亀裂を避ける能力を要求される。エポキシ樹脂 (FR4) のような現在使用されている材料は、70~90 J/m²の範囲の破壊韌性を有する。未強化ポリシアヌレートは、50~70 J/m²の範囲の破壊韌性を有する。他方、本発明の改質ポリシアヌレートは、100~680 J/m²もの高い韌性を有する。

【0022】本発明のポリシアヌレートはフッ素化されていて低い誘電率を有する。フッ素化ポリシアヌレートに対するモノマー前駆体は、ジシアネート化合物または

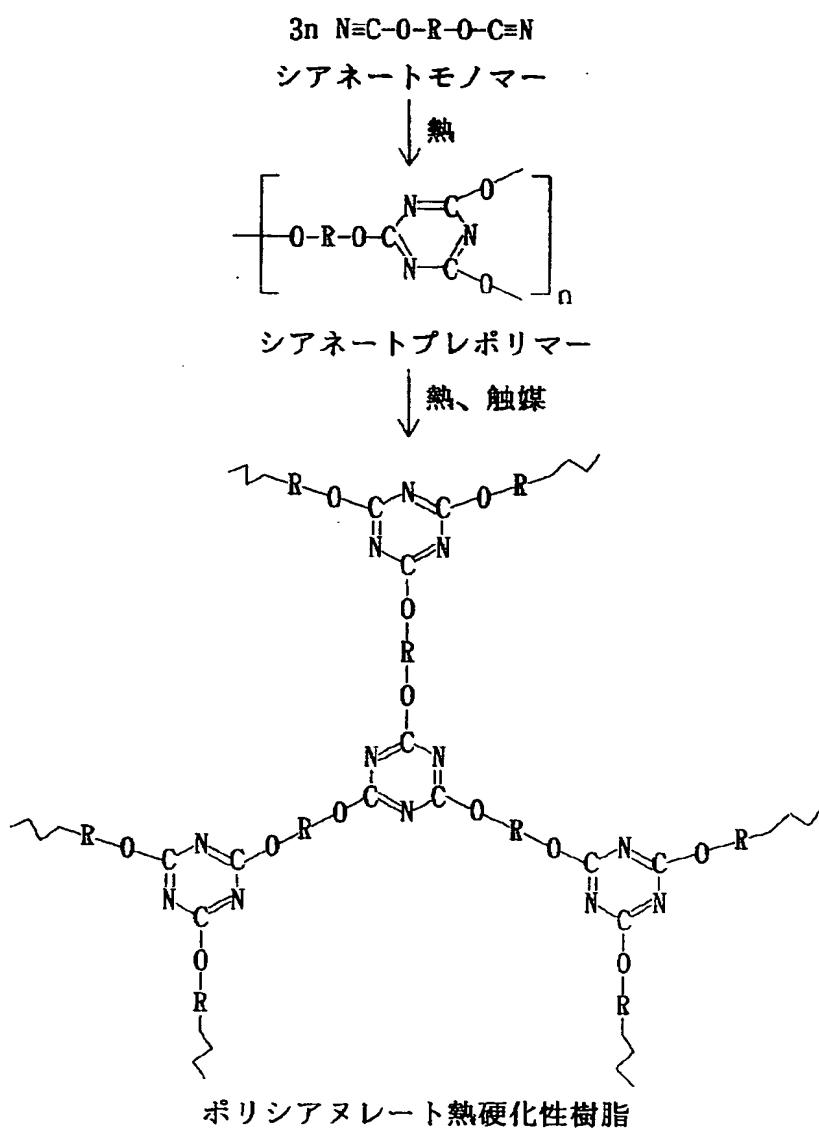
それらのプレポリマーまたは両方、単独または組合せで、本明細書中で「樹脂」と称せられる。ジシアネート樹脂は熱可塑性重合体と混合される。熱可塑性樹脂は、フッ素化ジシアネート樹脂中に溶解できるようにされている。熱可塑性樹脂は、ポリシアヌレート上のこれらと類似の化学置換基を含むように合成される。この類似性は、ポリシアヌレートと熱可塑性樹脂の相分離を遅らせる。混合物が加熱されると、モノマーが架橋を開始する。重合性モノマーの分子量が増大するにつれて、熱可塑性添加剤は重合したモノマーと僅かに相容しにくくなり相分離を開始する。架橋反応の完了時には、最終組成物は、ミクロン以下の大きさの熱可塑性相を有するフッ素化ポリシアヌレートを含有し、その結果破壊韌性の実質的な増大を生じると考えられる。プレポリマーを使用する場合、反応は同じやり方で進行する。場合によっては、低い T_g を有するモノマーおよび高い T_g を有するモノマーのような異なるシアネートモノマーを混合することによって中間の T_g を有する材料が形成され高い T_g の材料の例えれば望ましい破壊韌性のような、物理的性質を維持する。

【0023】シアネートエステル樹脂は、環形成シアネート (-C≡N) 官能基を有するビスフェノール誘導体である。この一群の熱硬化性モノマーおよびそれらのプレポリマーは、ビスフェノールとシアン酸のエステルであり、加熱によって環状三量体化して置換トリアジン環を形成する。高い T_g の熱硬化性材料への転換、または硬化は、酸素架橋トリアジン環とビスフェノール単位の3次元網状構造を形成し、正式にはポリシアヌレートと称される。環状三量体化反応は付加重合反応として分類される。架橋機構のスキームを下記に示す。

【0024】

【化1】

スキーム



【0025】本発明の範囲内に包含されるシアネート構造は次の式：



(式中、Rはフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、R'はフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しであり得、そしてRまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されていなけ

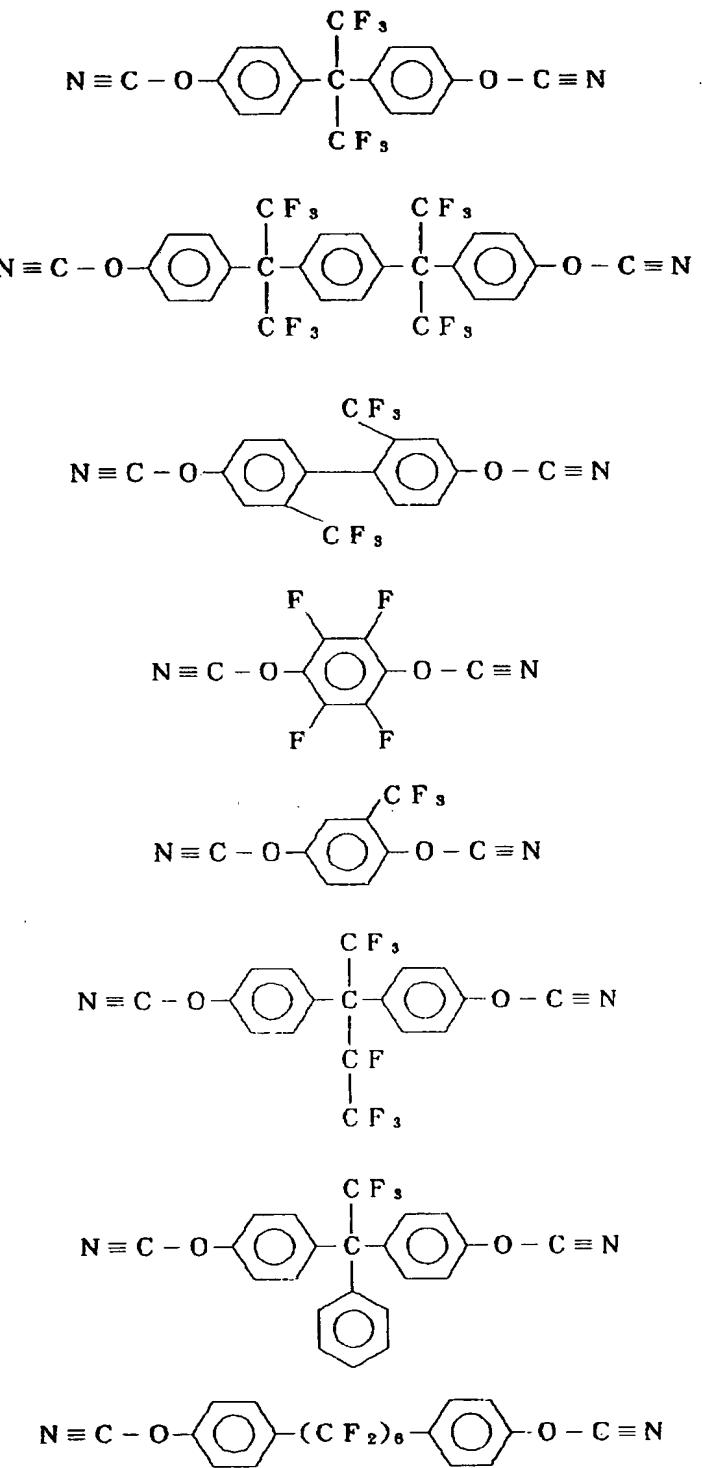
ればならず、そしてnは0～10である)を有す。

【0026】本発明に従って使用することのできるシアネートはまた、前記モノマーのプレポリマーまたはそれらの混合物を含む。

【0027】本発明の範囲内に入るいくつかの適当なフッ素化シアネート構造物は次のものを包含する：

【0028】

【化2】



【0029】本発明による改質剤として使用される熱可塑性改質剤は次の構造式を有する。

$X - R - [R']_n - X$

(式中、Xはヒドロキシル、アミノ、シアナート、エポキシのようない-CN基と反応することができる任意の基であり、Rはフッ素置換されていてもいなくてもよい脂肪族または芳香族基であり、R'はフッ素置換されていてもいなくてもよい脂肪族または芳香族であるか、また

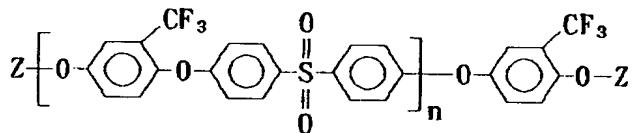
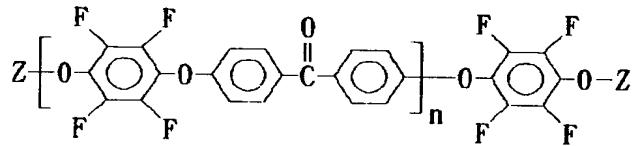
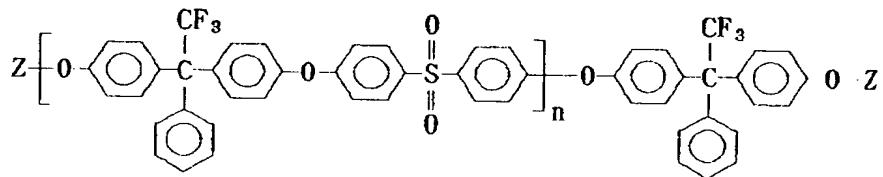
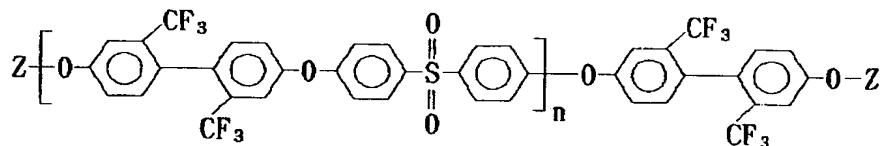
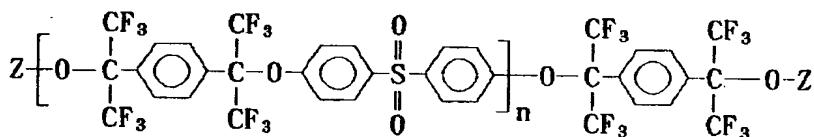
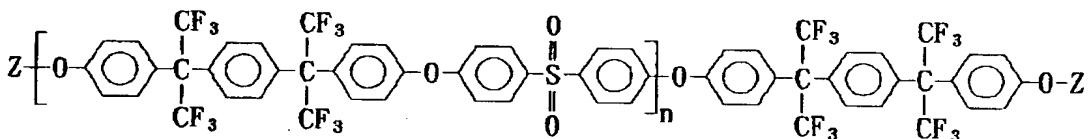
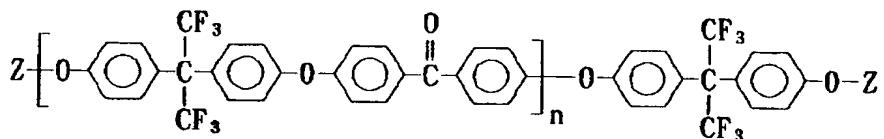
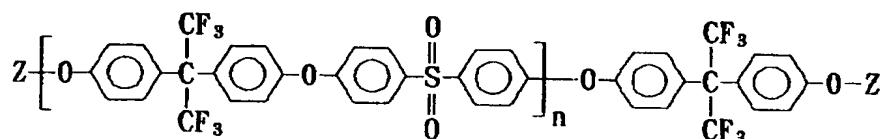
はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィド、または無しであることができ、そしてRまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されていなければならず、そしてnは0~100である)。

【0030】本発明に使用することができる適当な熱可塑性改質剤の具体例は次のものを包含する:

【化3】

11

12



$Z = \text{H}$ 又は $\text{C} \equiv \text{N}$ 又はシアネートエスチル官能性基と反応する任意の反応性基

【0031】上記したように、適当な改質剤としては任意のフッ素含有ポリ(アリーレンエーテル)、またはモノマー、プレポリマーまたはそれらの混合物からなるシアネートエスチル樹脂と相容性の他の熱可塑性樹脂が挙げられる。上述したように、網目を形成するために使用された反応において、シアネートモノマーは最初に

熱可塑性モノマーの溶媒として作用する。

【0032】反応は先ずシアネートモノマー内およびシアネート基と熱可塑性樹脂の末端基との間の分枝および鎖延伸により始まる。

【0033】シアネート樹脂が高度に分枝および架橋されるにつれて、熱可塑重合体連鎖は熱力学的原理によっ

て推進されるドメイン形成を開始して反応は完了に向かって実質的に進行する。

【0034】反応の終りに、これらのドメインは、ポリシアヌレートの網目の高度に架橋されたマトリックスにより囲まれた熱可塑性樹脂に富む顕微鏡的大きさ（オンゲストローム～ミクロン）の相に成長した。

【0035】上記の系に計画された有用な特徴は次のものを包含する：

1. 樹脂の融点（100～110°C）の約20°C以上の温度においてジシアネットエステル樹脂中に最初に溶解できる熱可塑重合体が使用される。この熱可塑性樹脂は網目形成の間にもとの位置で相分離処理を受けて微細相分離多相網目を形成する。これらの判定基準を達成するために、熱可塑性改質剤の主鎖構造は、選択され相容性を最大にするように設計される。試験した多くの系のうちで、フッ素ベースの改質剤だけが、後の網目特性を達成するための必須条件であるジシアネット樹脂との必要な相容性を有することが見出された。

【0036】2. この熱可塑性樹脂のメチルエチルケトン溶解度は、この樹脂を今日の工業的環境上の要求と共存できる系にする。これは、この物質が印刷回路板の作製に現今利用されている現存の技術で処理できるために不可欠である。典型的には、この種の高いTgの熱可塑性樹脂は極性非プロトン溶媒または塩素化溶媒にだけ溶解するがこれらは環境上許容され得ない。

【0037】3. 熱可塑性改質剤の末端に反応性官能基（すなわち、ヒドロキシル、アミノまたはシアナート）を導入することは特に有益である。これは熱可塑性樹脂を網状構造中へ化学的に混入（共有結合する）することを可能にする。化学的混入は改質剤の相容性を高めてその結果一層均一な形態を生じる。それはまた硬化網目の耐溶剤性が維持されることを保証する。

【0038】4. 熱可塑性改質剤の分子量制御がなされる。改質ポリシアヌレートの溶解度、形態、モジュラスおよび破壊韌性は、熱可塑性改質剤の分子量の関数であ

る。典型的には、最適分子量は13,000～18,000 g/molの範囲内にある。この分子量範囲は、これらの重合体のからみ合いに関する臨界的分子量のほんの少し上である。溶融加工性が望まれるならば、更に低い分子量（5,000～13,000 g/mol）が溶融粘度を低下させるために必要とされる。

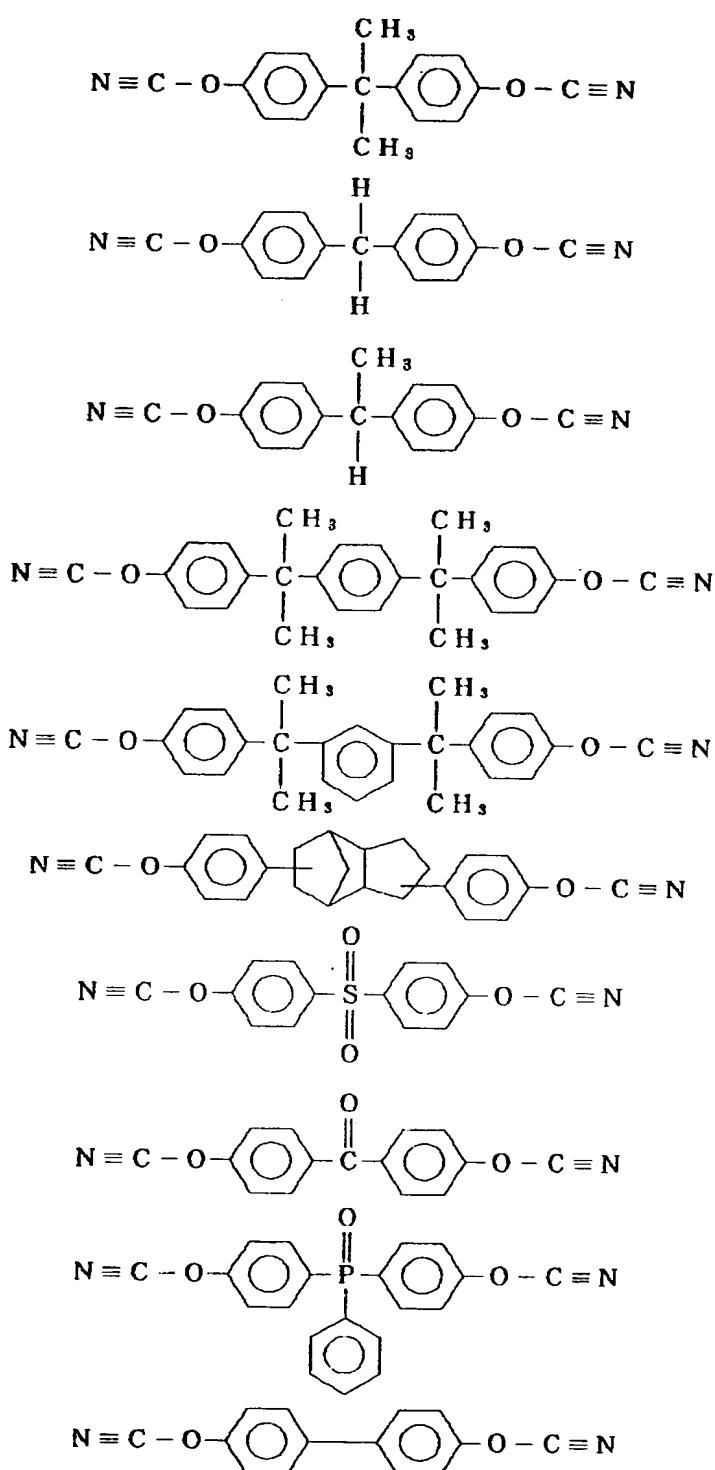
【0039】5. フッ素化ジシアヌレート樹脂中の熱可塑性改質剤の最適組成は、5～40重量/重量%の範囲にわたる。破壊韌性、形態、モジュラス、誘電率などのような結果として生じる性質はすべて、ポリシアヌレート熱硬化性材料の望ましい性質を損なうことなしに改善された機械的性能を与えるためにこの場合に設計された改質剤の化学的性質の関数である。

【0040】6. 熱可塑性改質剤の主鎖構造は、改質剤の誘電率を低下させるようにされている。これは重合体の主鎖中にフッ素含有部分を組入れることによって達成された。

【0041】本発明の別の態様は、本明細書に開示されたポリシアヌレート樹脂の性質の改変であり、更に詳しくは4,4'-(ヘキサフルオロビスフェノールAFジシアネット) (6F-ジシアネット) と低いTgの高性能ジシアネット、例えば4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネット (M-ジシアネット) およびビスフェノールAFをベースとした熱可塑性樹脂ポリ(アリーレンエーテルスルホン)またはポリ(アリーレンエーテルケトン)との環状三量体化によって生成する熱硬化性樹脂を提供することである。これは、6F-ジシアネット系網目構造に比べて硬化温度が低くかつ破壊韌性が改善された硬化積層板を生成する。この結果生成する樹脂は耐熱性、低誘電率および最も重要なこととして難燃性を示す。本発明の範囲内に入るその他のいくつかの非フッ素化シアネット構造物は次のものである：

【0042】

【化4】

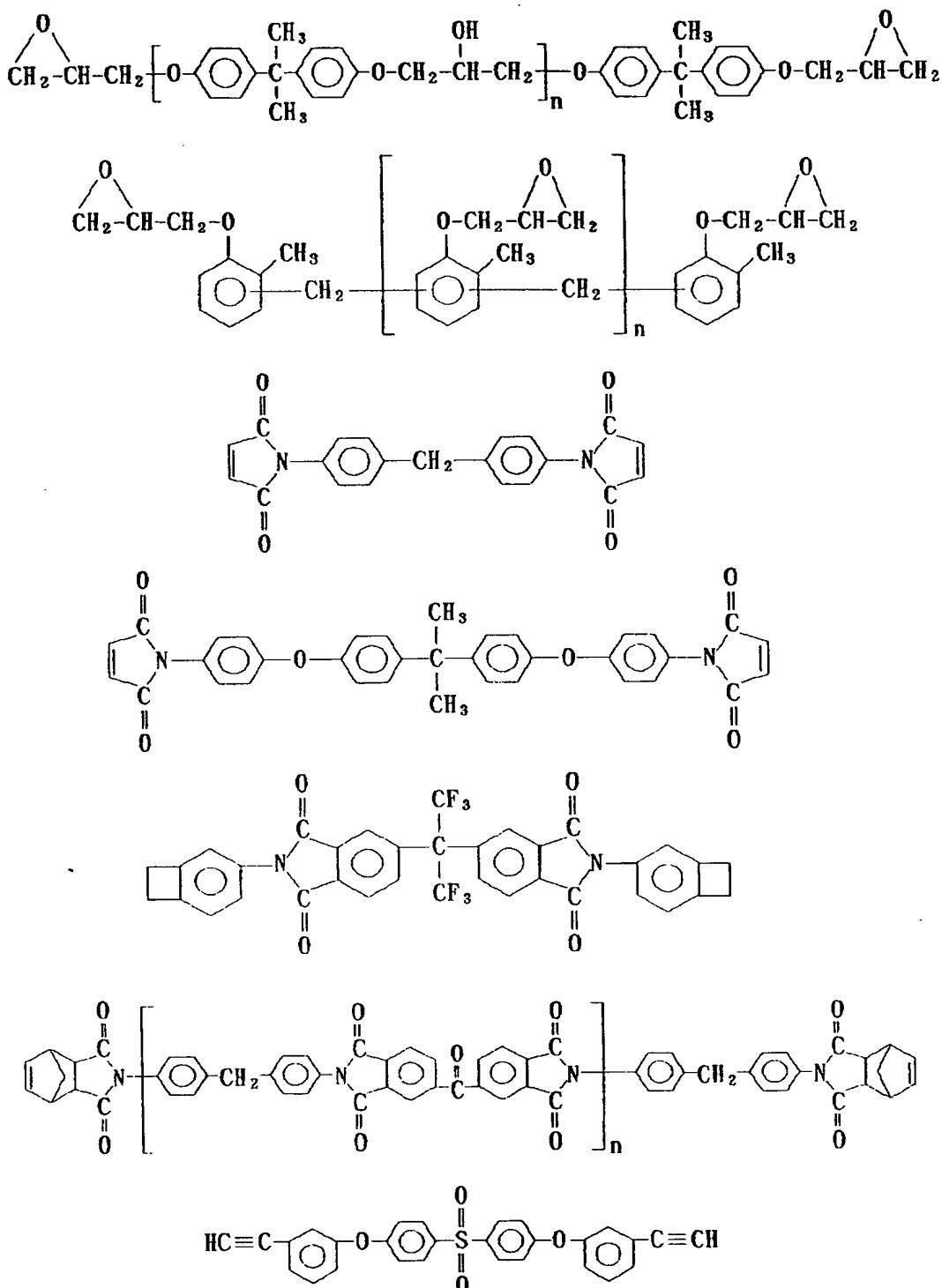


【0043】その上、性質（すなわち、力学的、誘電、熱的、接着性、形態および難燃性）は、エポキシ、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、ビスナジミドおよびジアセチレン樹脂のような他の熱硬化性樹脂と混合する

ことにより改質することができる。本発明の範囲内に入る適当な熱硬化性樹脂の実例を次に示す。

【0044】

【化5】



【0045】本発明の更に別の実施態様は、金属または無機粒子の含有率の高い複合材料の作製を可能にする破壊韌性の高いポリシアヌレート材料である。金属、無機粒子、顔料または充填材の混入は、一般に熱硬化性結合剤を含む複合材料の機械的性質に有害な影響を及ぼす。充填材は応力が濃縮される部位として作用しそしてモジュラスを増大させ次には破壊韌性を減少させる。改質シアヌート樹脂の使用はこの欠陥を克服する。

【0046】改質ポリシアヌレートと伝導性金属粒子、顔料またはフライヤーからなる複合材料は、伝導性物品および/または接着剤を作製するのに有用である。本発明に有用な伝導性金属の例は銅、ニッケル、金、白金、パラジウム、亜鉛およびその他の金属またはそれらの合金または混合物である。前記の複合材料は、電子装置応用における電気接触または相互連結を作るのに、または遮蔽および静電放電用途に有用である。導電性接着剤は導

電性改質ポリシアヌレートのもう一つの用途として可能である。この系では機械的性質を損うことなしに導電性接着剤をより多く添加することが可能であるのでより高い導電性が得られる。

【0047】改質された熱伝導性粒子顔料、または充填材を含む複合材料は、熱伝導性物品および/または接着剤を製造するのに有用である。熱伝導性充填材の例としては窒化ホウ素、酸化亜鉛、窒化アルミニウムおよびダイヤモンドが挙げられる。

【0048】熱伝導性複合材料は電子パッケージ、電力供給系、チップ付着、および冷却用放熱板取付のために使用される。熱伝導性材料は抵抗性熱エネルギーを除去するため、または広い表面積にわたって熱を分布させて空気の対流によるか、または液体もしくは固体との接触によって環境中へ熱を移動させることを容易にするために必要とされる。

【0049】未来の高性能または高密度電気回路パッケージは、集積回路の密度の増大および一層大きな電力により更に高い温度で操作されるであろう。これには改質ポリシアヌレート材料により得られる改善されたガラス転移温度および破壊靭性を有する熱伝導性の高い物質の使用を必要とする。

【0050】本発明の熱可塑性改質ポリシアヌレートは、エポキシ樹脂より遙かに高温安定性（300°Cまで）を有することが示された。ポリシアヌレートの金属、特に銅への接着は、8~11ポンド/インチの範囲内にある。その上、改質（強化）ポリシアヌレートの誘電率は、エポキシ樹脂（3.5~4.0）よりもずっと低い（2.6~2.8）。さらにまた、改質ポリシアヌレートの改善された破壊靭性は、伝導性顔料をより多く添加できその結果機械的接着性を損うことなしに一層大きな熱伝導性が得られる。

【0051】中空のガラス球またはシリカ球フライヤーを用いてガラス繊維強化複合材料の誘電率を低下させ得ることが確認された。例えば、各々の球があり約5μ~25μの範囲内の直径を有する、中空のガラス球またはシリカ球は、通常約25~65体積%の範囲内でプリプレグ中に効率的に混合することができる。プリプレグ中のこれらの球の混入の効果および誘電率の低下に関する更に完全な議論は、IBMの発表EN889,020に見出され、その内容は参考により本明細書中に取り入れられている。

【0052】表面マウントおよび直接チップ付着技術の使用が増大したことによって、低い熱膨張率（CTE）を有する誘電材料を入手する必要性がある。典型的なエポキシ/ガラス布複合材料は、樹脂含量によって15~

30 ppm/°Cの範囲内のCTEを有する。ケイ素は3~5 ppm/°Cの範囲のCTEを有する。

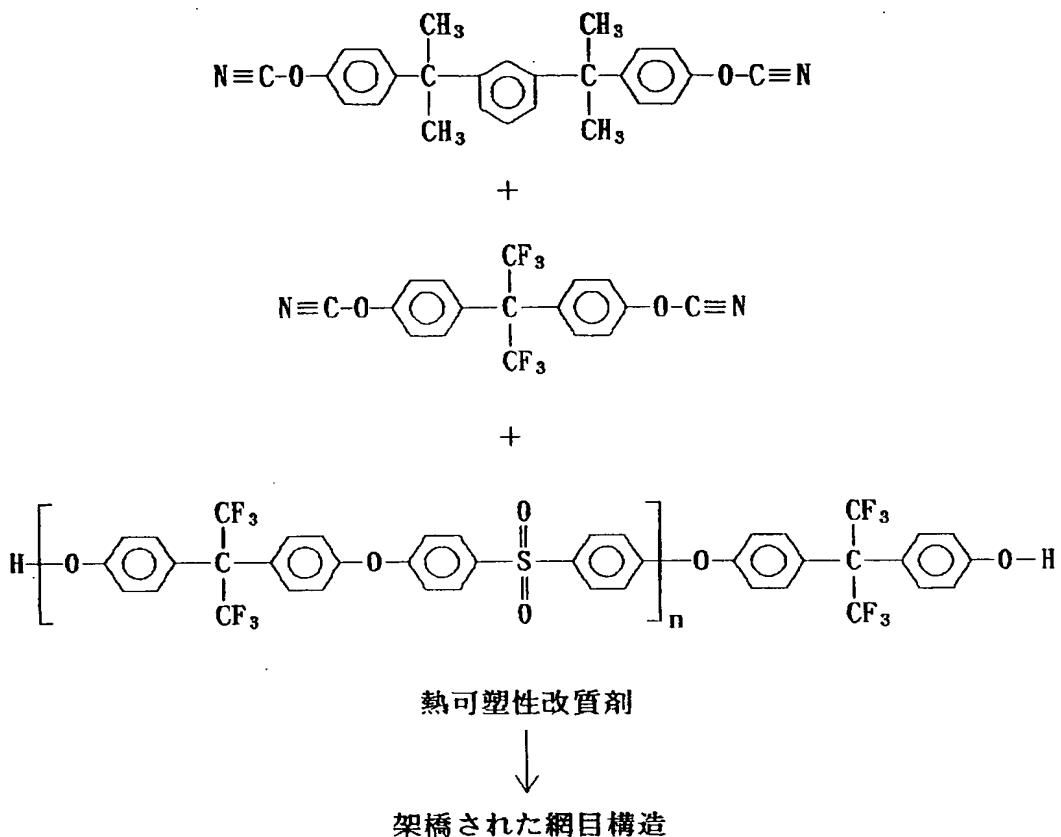
【0053】ガラス繊物、アラミド繊維のような材料で作られた織物または不織マット、または銅/インバルル/銅複合体のような金属フィルムの強化マトリックス中へ含浸させた本発明の組成物は、平面内CTEをうまく減少させることができることがわかった。

【0054】本発明の一実施態様は、ガラス布強化誘電体を形成するために混合組成物を使用することである。10 多年にわたって、ガラス布はエポキシ/ガラス布複合材料の平面内CTEを減少させるために使用されてきた。ガラスは制限層として作用し、その結果そのプライのCTEを低下させる。最も普通のガラス布はE-ガラス製である。E-ガラスの欠点はその高い誘電率であった。ガラス布を使用することによって、その層の誘電率は増大する。それゆえ、低い誘電率の熱硬化性樹脂とさらに低い誘電率のガラス繊維織物の組合せを使用する必要性がある。

【0055】【本発明の好ましい実施態様の説明】本発明は、ジシアネートエステル樹脂に関するが、好ましくは本発明は、ジシアネートエステル樹脂に溶解性の熱可塑性重合体を含有するヘキサフルオロイソプロピリデンジシアネートエステル樹脂に関する。この熱可塑性重合体は網目形成の間にもとの位置で相分離処理を受けて微小相分離された多相熱硬化性材料を生成する。ヒドロキシル基のような反応性官能基の改質剤は、その改質剤を重合体の網状構造中に共有結合により混入されることはより低い誘電率を与える。そのような熱可塑性改質剤の例としては、(a) ビスフェノールAFを4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンと反応させることにより合成されたポリ(アリーレンエーテルスルホン)、および(b) ビスフェノールAFを4,4'-ジフルオロベンゾフェノンと反応させることにより製造されたポリ(アリーレンエーテルケトン)が挙げられる。熱可塑性改質ポリシアヌレートはM-ジシアネートおよび6F-ジシアネートを熱可塑性改質剤と2段階で反応させることによって合成される。第1段階において、熱可塑性改質剤とジシアネートエステル樹脂を真空中に130°Cで機械的に混合して透明で均質な混合物を生成する。第2段階において、反応物は約200~250°Cで1時間そして約250°C~325°Cで2時間硬化させる。

【0056】この場合のポリシアヌレート網目構造は、以下に示されるM-ジシアネートおよび6F-ジシアネートと熱可塑性改質剤との反応に基づいている：

【化6】



【0057】上述した特定の好ましいスルホンおよびケトン系熱可塑性改質剤の両方を5～40重量/重量%、好ましくは15～30重量/重量%の範囲内で網目構造中にうまく混入する。

【0058】本発明に使用される熱可塑性改質剤は、親核性芳香族置換反応を経て好都合に合成することができる。ポリ(アリーレンエーテルスルホン)は、ビスフェノールAFと4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンとを反応させることにより合成される。同様に、ポリ(アリーレンエーテルケトン)は、ビスフェノールAFと4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとを反応させることにより合成される。反応の進行中、分子量および末端基の官能性は、Carrotherの式により反応における化学量論を相殺することにより制御される。過剰のビスフェノールAF反応物は、ヒドロキシル末端基および15,000g/molのおおよその数平均分子量を両重合体について達成するために利用される。

【0059】硬化積層板の平面内 CTE を低下させる普通の方法は、シアネット樹脂をガラス繊維織物中に溶液含浸または溶融合浸させることである。特定のガラス布の選択は生成する複合構造物について誘電率を押しつけることになる。E-ガラスは最も普通に利用される布繊維であるが、これは約 5.8 の誘電率を有する。硬化ポリシアヌレートを用いた生成する複合材料の誘電率は、3.4 ~ 3.5 の範囲内にあるだろう。

【0060】S-ガラス、D-ガラス、K-ガラスまた

はQ-ガラス製のような他のガラス布は、3.2～3.4の範囲内の低い誘電率を有し、約3.0～3.2の範囲内の誘電率を有する硬化積層板を生成する。

【0061】本明細書に記載される発明はまた、アラミド繊維に熱可塑性改質フッ素化シアネート混合物の溶液を溶剤含浸させることを包含する。デュポン(商標Thermount)および帝人(商標Technora)は共にショップドアラミド繊維マットを開発した。本発明に使用するのに適する典型的なアラミド繊維マットは、「PRODTA」と称せられるコポリフェニレン3,4'オキシジフェニレンテレフタルアミド製のマットである。PRODTAマット(樹脂なし)のようなマットの平面内CTEはおよそ-6~-7 ppm/°C(10⁻⁶ インチ/インチ/°C)である。50~60%の樹脂含量で、平面内CTEは3~8 ppm/°Cの範囲内にある。これはケイ素のCTEと非常にぴったりと釣合って熱サイクルの間にチップを安定化するために封入剤を使用する必要がない。本発明の利点を説明するために、PRODTA紙のErは3.5である。60%樹脂含量で誘電率は約2.8~3.0である。

【0062】複合材料の平面内CTEを低下させるためのもう一つの方法は、制限層として銅／インバル(Inv var)／銅を使用しそしてまたパワーコアとして役立てることがある。この種のコアを作成するためには二つの方法がある。その第1は、S-ガラス、D-ガラス、またはQ-ガラス誘電体のような強化誘電体シートを積層す

ることを含む。さらなる利点は銅／インパール／銅および誘電層の両方の全体の平面内 CTE が低いことである。デュポンのThermountマットまたは帝人のTechnoraマット中に含浸させた改質シアネート樹脂を使用して作製された誘電層はまた、抑制された CTE の包被パワーコア構造物を作製するためにも利用できる。

【0063】別の方法としては、図1に示されるような連続積層法を使用して銅／インパール／銅コアを被覆することである。この方法の利点は、それが連続的であって溶剤を全く使用しないことである。シアネート樹脂中の熱可塑性改質剤の独特の相容性によって銅／インパール／銅コアは溶融法を使用して被覆することができる。溶融樹脂1の層は連続的に移動するコアの銅の細長い板2および上部の銅の細長い板3のウェブの上側表面にドクターブレードまたはスリット押出しヘッド5、6を使用して塗布される。銅箔4のウェブは圧力ロール7および8で、次いで圧力下に加熱定盤(図示省略)9の間で細長い板3の上の樹脂層1に確保される。定盤9の温度は180～325°Cの範囲内に維持される。積層工程の二重ベルト積層部分において、圧力がロール7および8で最初に加えられて定盤9の温度は上記した範囲に迅速に高められ、樹脂を固めて架橋反応を起こさせる。硬化温度はM-ジシアネート対6F-ジシアネートのシアネート混合比の組成によって決まる。生成する製品はロール10に巻き取られる。

【0064】銅被覆コアは、酸化物処理された銅箔の間に複数のプライのプリプレグを置き、熱および圧力下に積層することにより作製することができる。典型的に、積層工程は銅箔とプリプレグを積重ねたものを最終定盤塑性変形点まで5～10°C/分で加熱することを含む。定盤の塑性変形点はマトリックス樹脂の最終Tgにより決定される。積層工程の間の完全な硬化を確実にするため、最終温度は完全に硬化されたマトリックスのTg以上約25°Cになるように定められる。圧力は典型的に200～500ポンド/平方インチの範囲にあり、好ましい圧力は300ポンド/平方インチである。熱可塑性改質シアネートプリプレグは周囲圧力で積層してもよいが、好ましい方法は真空積層を用いることである。真空積層法に関して、プリプレグ／銅積重なりの近くの環境は、積重ねを囲う真空枠、または真空壁内に定盤を囲むことのどちらかを使用することにより-29.5インチHgの圧力を排気される。真空法は良く固められた、空隙のない積層板を製造するための好ましい実施態様である。

【0065】銅被覆コアを製造するための代わりの方法は、連続積層工程を使用することである。この方法には2つの態様がある。その第1は、連続して移動する酸化物処理された銅箔の巻き物の2枚のシートの間に標準含浸塔を使用して製造されたプリプレグを連続的に積層することを包含する。熱および圧力は、積層板の両側にくぐ磨かれたステンレス鋼のベルトによって加えられる。

典型的な二重ベルト積層機はSimpelkampまたはHeidCorporationsから市販されている。好ましい実施態様は、移動するウェブの溶融合浸を使用する銅被覆コアの製造を含む。これは大きな含浸塔によってプリプレグを製造する必要を取り除く。この実施態様において、樹脂は溶融されて強化材(E-ガラス、K-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、Technora紙、Thermount紙)の巻き物にドクターブレードまたはスリットダイ押出しヘッドによって塗布される。溶融樹脂の薄膜は連続して移動する酸化物処理された銅箔に適用されて強化材の移動するウェブと接触して置かれる。溶融樹脂は移動する強化材の一番上の表面に塗布しても、または酸化物処理された銅箔の第2の巻き物に塗布してもよい。二重ベルト部分に入る前に、2枚の銅箔と強化材を接触させる。溶融樹脂は、更に高い温度および圧力を加えられて二重ベルト積層機の固化帯域で強化材中に押し込められる。第2の方法は、大きい容積の揮発性溶剤を取扱う必要なしに、連続様式で高品質の銅被覆コアを製造する。

【0066】別の応用は、発泡ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)強化材に含浸させたTPMシアネートを利用する。膨張PTFE繊維織物を穿孔する問題のために、新しい発泡PTFEマットが開発された。満足な方法を使用して、熱硬化性樹脂がマット中に含浸される。事実、ePTFEマット中に含浸された非フッ素化ビスフェノールAジシアネートをベースとした商業製品が市販されている。マットは広い範囲の厚さのものが市販されている。市販の製品より優れたTPMシアネートを使用する利点は、マトリックス樹脂の破壊靭性が標準のポリシアヌレート材料に比べて実質的に高められることである。その上、TPMシアネートの誘電率は、非フッ素化ポリシアヌレートに比べて低い。極度に低い誘電率のPTFEと結合された低誘電率の強化ポリシアヌレートの組合せは、樹脂含量によって2.3～2.5の範囲内の誘電率を有する誘電層を生じる。このことは一層慣例的な積層アプローチ(すなわち、平台印刷機中で積層された熱硬化性重合体)を使用する手段を提供する。

【0067】本発明のもう一つの実施態様は、電子回路パッケージ中にその組成物を使用することである。電子パッケージのための一般的な構造物および製造方法は、例えば、Donald P. Seraphim, Ronald Lasky, and Che-Yo Li, *Principles of Electronic Packaging*, McGraw-Hill Book Company, New York, N. Y. (1988)、並びにRao R. Tummala and Eugene J. Rymaszewski, *Microelectronic Packaging Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, N. Y. (1988)に記載されており、それらの両方ともこれへの参照により本明細書中に取り入れられている。

【0068】重合体系の複合材料パッケージ作製のための基本的な方法は、先にこれへの参照により本明細書中に取り入れられている、George P. Schmitt, Bernd K. Ap

pel and Jeffrey T. Gotro, "Polymers and Polymer Based Composites for Electronic Applications" in Seraphim, Lasky, and Li, Principles of Electronic Packaging, page 334~371およびまた先にこれへの参照により本明細書中に取り入れられている、Donald P. Seraphim, Donald E. Barr, William T. Chen, George P. Schmitt, and Rao R. Tummala, "Printed Circuit Board Packaging" in Tummala and Rymaszewski, Microelectronics Handbook, page 853~922, also previously incorporatedに記載されている。

【0069】物品類は、層の少なくとも1層が、硬化されるフッ素含有シアネットおよびフッ素含有熱可塑性重合体材料からなる硬化性材料で形成される、複数の層を有し、製造された電子回路パッケージに使用することができる。残りの層の1層またはそれ以上は熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成され、その特定の樹脂は利用される所望の性質に基づいて選定される。電子回路パッケージとして効率的に機能するために、上記の物品は、電気回路のための担体として役立つパッケージ内に埋込まれた導電性金属パターンを含有する。電子回路パッケージのこれ以上の議論は、Eonafino等の米国特許第5,103,293号に見出され、その内容はこれへの参照により本明細書中に取り入れられている。

【0070】形成された物品は、本発明のポリシアヌレート熱硬化性材料が溶剤溶液または溶融溶液から導電性回路層上に適用され、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供する重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性回路層からなる、一般的に2層~13または14層の多層物品であり、前記物品は前記熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とする。

【0071】その物品を構成するもう一方の熱可塑性または熱硬化性層は同一または異なることができ、そしてポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネット樹脂から形成されたポリシアヌレートから成る群より選ばれる。

【0072】実施例1

熱可塑性改質剤の合成—ビスフェノールA Fポリスルホン

窒素入口、温度計、攪拌機、および冷却器付きのディーンスタークトラップを備えた容量5リットルの4首丸底フラスコに、437.11gの2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェノール)ヘキサフルオロプロパン、319.34gのジフルオロジフェニルスルホン、225gの炭酸カリウム、177.5mlのN-メチル-2-ピロリジノンおよび77.5mlのトルエンを装填した。反応物の化学量論は、制御された分子量のヒドロキシル末端オリゴマーを獲得するためにCarrotherの方程式によって変化した。反応内容物を窒素下に置き、トルエンが約140~155°Cで還流し始めるまで加熱した。完全に脱水す

るまで反応混合物を還流させた(約4時間)。フェノキシド生成の間に放出された水は、捕集そしてディーンスタークトラップから除去した。反応温度が165~170°Cに達するまで、トルエンをディーンスタークトラップから取り出した。系を10~12時間反応させておくと、粘稠な濃緑色溶液が生じた。約80°Cまで冷却した後、反応混合物を濾過して無機塩を除去した。次いで反応溶液を冰酢酸でpH7未満の酸性にし、10倍量の25/75体積比のメタノールおよび水に沈殿させた。濾過によって得られた沈殿オリゴマー(淡黄褐色粉末)を、メタノールで洗浄し、次いで100~120°Cにおいて真空乾燥した。乾燥後、オリゴマーをテトラヒドロフラン(30%固体濃度)に再溶解し、そして沈殿、濾過および洗浄操作を繰り返した。最後に、サイズ排除クロマトグラフィー(GPC)により約17,900およびメタノール中の水酸化テトラメチルアンモニウムによる滴定法を用いて約17,600の分子量(< Mn >)を有する約70.0gのオリゴマーを生ずる恒量になるまで、その沈殿物を120°Cで乾燥した。オリゴマーは、195°Cのガラス転移温度および窒素下の熱重量分析によって測定した約525°Cの分解温度を有した。1kHzにおいて測定したオリゴマーの誘電率は約2.95であった。

【0073】実施例2

熱可塑性改質剤の合成—ビスフェノールA Fポリエーテルケトン

実施例1に記載したのと同様の手順を用いて、33.6236gの2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェノール)ヘキサフルオロプロパン、21.0843gのジフルオロベンゾフェノン、17.3gの炭酸カリウム、130mlのN-メチル-2-ピロリジノンおよび45mlのトルエンを容量500mlのフラスコに装填することにより、ビスフェノールA Fポリスルホンオリゴマーを合成した。生じたオリゴマーは、165°Cのガラス転移温度および窒素下の熱重量分析によって測定した約550°Cの分解温度を有した。1kHzにおいて測定したオリゴマーの誘電率は約2.85であった。

【0074】実施例3

強化高Tgポリシアヌレート熱硬化性材料の製造

ガス入口および機械的攪拌機を備えた容量100mlの二首丸底フラスコに、31.5gの4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニルシアネット(Phone-Poulen製のAroCryf-10樹脂)および13.5gのビスフェノールA Fポリスルホン(30重量%)を装填した。その混合物を、攪拌しながら120°Cまで加熱した。約90°Cにおいて生じた結晶性固体物の融解後、反応混合物を脱気およびジシアネット樹脂中ビスフェノールA Fポリスルホンの溶解のために減圧下に置いた。約0.5~1.5時間内に、混合物は均一になって発泡が終わり、水分および溶解したガスのすべてが除去されたこと

を示した。この時点で、透明均一な溶液を、機械的性質の評価に適した形を包含する予熱済みのRTVシリコンゴム型中に注いだ。いったん満たすと、その型を、0.01ミルのテフロンシートで覆い、そして0.25インチ厚のアルミニウム片で圧しつけた。型を次いで、強制一空気対流炉に入れて200°Cで2時間さらに310°Cで1時間窒素下に硬化した。その結果生じた試料は透明であって完全に均一に見えた。しかしながら、動的機械的分析(DMTA)では相分離を示す約199°Cと315°Cの二つのガラス転移温度(Tg)を明らかに示した。走査電子顕微鏡法(SEM)および透過電子顕微鏡法(TEM)を用いて相分離の特性を表す試みは失敗に終わったが、このことは非常に高い相容性およびミクロン以下の相分離を示唆している。強化熱硬化試料は、無地汚染破壊靭性試験によってK1c = 1.03 MPa \sqrt{m} およびG1c = 340 J/m²の破壊靭性値を示した。1 kHzにおける強化熱硬化性樹脂の誘電率は約2.7~2.8であった。

【0075】実施例4

低硬化温度で加工可能な強化ポリシアヌレートの製造非フッ素化ジシアネート、特に4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネート(M-ジシアネート)を、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニルシアネート(6F-ジシアネート)とそれぞれ60/40(重量/重量%)の割合で混合することによって、低Tg強化ポリシアヌレート網目構造を調製した。ビスフェノールAFポリスルホンはまた、靭性を高めるために、15重量% (シアネートモノマー重量に基づいて)になるよう加えた。

【0076】本発明において使用された多成分混合物のそれぞれの成分量を簡単に記載するため、百分率を配列A(NFc/Fc)/Bによって示す。ここでAは、全シアネート/ポリシアヌレート組成物を混合物中の重量%で表し；記号NFc/Fcは、全シアネート/ポリシアヌレート組成物中のフッ素化シアネート/ポリシアヌレートに対する非フッ素化シアネート/ポリシアヌレートを表し(常に非フッ素化化合物が先に記される)；そしてBは重量%で表わされる熱可塑性改質剤を表している。

【0077】11.9 gの6F-ジシアネート、17.85 gのM-ジシアネートおよび5.25 gのビスフェノールAFポリスルホンを含有する混合物を、実施例4に記載したように調製した。

【0078】一連の試料または様々な量の非フッ素化およびフッ素化ポリシアヌレートおよび熱可塑性改質剤を有するさまざまな混合組成物を、実施例3および4に記載したように調製した。生じた混合物を特定の棒状に形成してDMTA、破壊靭性および熱分析評価について試験を行った。

【0079】この実施例4に記載したように調製した改

質ポリシアヌレート材料の動的機械的挙動を、85(60/40)/15組成物について図2に示す。tanδト雷斯は、ポリスルホンおよびポリシアヌレート相のそれぞれに対する199°Cおよび234°Cでの二つの転移を明らかに示し、このことは相分離の存在を示す。しかしながら、試料は透明で均一であり、したがって相分離がオングストロームからナノメーターの規模であることを示唆する。

【0080】以下に詳述されるように試料を、凡例A(60/40)Bによってその中に含有されるさまざまな量の熱可塑性改質剤を有する混合物から形成した。これらの試料を、試験片の棒に形成して破壊靭性試験を行った。とりわけ、図3は改質剤としてビスフェノールAFポリスルホンを利用する60%M-ジシアネートおよび40%6F-ジシアネート(重量/重量)を含有する改質ポリシアヌレート熱硬化性樹脂の破壊靭性におよぼす。熱可塑性改質剤濃度の効果を示す。図3から破壊靭性の実質的増加が、改質剤濃度(B)の増加によって達成されることが観測できる。実際、靭性は、熱可塑性改質剤の30% (重量)混合によって250 J/m²から650 J/m²以上に増加する。他方、エポキシ樹脂は、40~90 J/m²の間の破壊靭性を示すだけである。

【0081】以下に詳述されるような試料を、15%、すなわち[85(NFc/Fc)15]の熱可塑性改質剤の一定濃度におけるさまざまな量の非フッ素化およびフッ素化材料を有する混合物から形成した。これらの試料は、試験片の棒に形成して破壊靭性および熱分析、特にガラス転移温度について試験した。

【0082】図4は、15% (重量PSF/重量シアネート樹脂)の一定の熱可塑性(ビスフェノールAFポリスルホン)改質剤濃度におけるシアネート混合組成物(M-ジシアネートおよび6F-ジシアネート)の変化の効果を示す。M-ジシアネートの百分率は6F-ジシアネート成分以上に増加されるので、破壊靭性はM-ジシアネートの低い5%(<20%)において比較的影響を受けない。しかしながら、M-ジシアネートの百分率が15% (重量改質剤/重量シアネート樹脂)の一定の熱可塑性改質剤含量において増加する(>20%)につれて、破壊靭性は190 J/m²から400 J/m²以上に迅速に上昇する。

【0083】図5は、上述した6F-ジシアネートと混合したM-ジシアネートの混合物について熱硬化性樹脂(すなわちポリシアヌレート相)のTgにおよぼすシアネート樹脂混合物の影響を示している。図5は、硬化させた熱硬化性樹脂の最大Tgが混合組成物によって調整できることを示している。その上、M-ジシアネートおよび6F-ジシアネートが混合できる(すなわち相分離のない単一成分として作用する)ことも示す。

【0084】さまざまな型および量のポリシアヌレート

およびさまざまな量の熱可塑性改質剤濃度 [A (0/100) B および A (60/40) B] を有する二組の試料を調製した。図6は、熱可塑性改質剤(ビスフェノールA Fポリスルホン)濃度の関数としてのシアネート混合組成物の効果を示している。「6F」と印した曲線は、さまざまな百分率の改質剤と共に100%の6F-ジシアネートを含有する。「混合物」と印した曲線は、さまざまな改質剤濃度における、M-ジシアネートと6F-ジシアネートのそれぞれ60/40(重量/重量)混合物を含有する。より軟質のM-ジシアネートを含有する混合物は、全ての濃度水準でより高い破壊靭性を示す。

【0085】実施例5

106 E-ガラスプレプレグ/積層板/回路板の製造樹脂溶液を、容量2リットルのビーカー内で、M-ジシアネートプレポリマー溶液(MEK中の75%溶液598.4g)と6F-ジシアネートプレポリマー溶液(MEK中の75%溶液398.9g)との60/40(重量/重量)混合物と、470.7gのMEKを混合することによって調製した。十分に混合した後、132gのビスフェノールA Fポリスルホン(15重量/重量%)を加えて(少しづつ)完全に溶解するまで機械的に攪拌

改質ポリシアヌ レートの組成	ガラス 補強材	誘電率 (1GHzにおいて)	平面内CTE(PPM/°C)	
			T _g 以下	T _g 以上
95(60/40)/5	E-ガラス	3.5	—	—
90(60/40)/10	E-ガラス	3.4	—	—
85(60/40)/15	E-ガラス	3.4	16	8
80(60/40)/20	E-ガラス	3.4	—	—
85(20/80)/15	E-ガラス	3.4	—	—
85(60/40)/15	E-ガラス	3.5	—	—
85(80/20)/15	E-ガラス	3.5	—	—
85(40/60)/15	K-ガラス	3.2	—	—
85(60/40)/15	K-ガラス	3.2	13	6

【0088】表1は、誘電率が熱可塑性改質剤の添加によっておよびポリシアヌレート混合組成物の変化によって、本質的に影響を受けなかったことを明らかに示している。しかしながら、E-ガラス補強材をK-ガラスと

した。生成したワニスは、澄みきった透明な、琥珀色の液体であり、メチルエチルケトン中の全成分の完全な溶解を示している。使用するおよそ1時間前に、上記の樹脂溶液を、200ppmのオクタン酸マンガン(MEK中の0.006%溶液25.0g)で接触した。樹脂溶液を、含浸処理塔を使用して、106形式、E-ガラスおよびK-ガラス補強織物に含浸させた。生成したプレプレグを140°Cで約4分間熱処理して、MEK溶媒を除去して樹脂を“B段階”にした。

【0086】プリプレグを切断し、積層して試験片とし、それを誘電率、水分吸収、熱収、熱膨張率、銅剥離強度および積層間結合強度を測定するために使用した。これらの評価の結果を表1~3にまとめる。銅剥離試験が行われる銅張り積層板、および回路板は、一枚またはそれ以上の銅の間にプリプレグの幾つかの層を重ね合わせることによって製造した。これらの構造物を約250°Cから325°Cで約300psiの圧力下に約2時間硬化した。平行板誘電率試験を試料について行った。その結果を表1に示す。熱分析試験もまた、ガラス転移温度を測定するために、試料について行った。

【0087】

【表1】

改質ポリシアヌ レートの組成	ガラス 補強材	誘電率 (1GHzにおいて)	平面内CTE(PPM/°C)	
			T _g 以下	T _g 以上
95(60/40)/5	E-ガラス	3.5	—	—
90(60/40)/10	E-ガラス	3.4	—	—
85(60/40)/15	E-ガラス	3.4	16	8
80(60/40)/20	E-ガラス	3.4	—	—
85(20/80)/15	E-ガラス	3.4	—	—
85(60/40)/15	E-ガラス	3.5	—	—
85(80/20)/15	E-ガラス	3.5	—	—
85(40/60)/15	K-ガラス	3.2	—	—
85(60/40)/15	K-ガラス	3.2	13	6

取り換えることによって、誘電率のかなりの低減が達成されたことがみられる。

【0089】

【表2】

組成 (すべてE-ガラス積層板)	水分吸収 (増加重量%)	
	24時間浸漬(室温)	16時間(沸騰水)
FR-4 エポキシ樹脂	0.30	2.57
95(60/40)/5	0.30	0.55
90(60/40)/10	0.28	0.52
85(60/40)/15	0.28	0.53
80(60/40)/20	0.31	0.58
85(0/100)/15	0.57	1.01
85(20/80)/15	0.27	0.56
85(40/60)/15	0.10	0.42
85(60/40)/15	0.28	0.53
85(80/20)/15	0.50	0.83

【0090】表2は、典型的なエポキシ樹脂および幾つかの熱可塑性改質ポリシアヌレート組成物に関して水分吸収の比較を示している。その結果は、吸収が改質ポリシアヌレート組成物、特に水中で16時間煮沸した試料

組成 (すべてE-ガラス積層板)	銅剥離強度*	
	(ポンド/インチ)	積層間強度 (ポンド/インチ)
95(60/40)/5	7.4	8.8
90(60/40)/10	8.4	10.0
85(60/40)/15	8.5**	10.2
80(60/40)/20	8.4	11.3
85(0/100)/15	9.4	8.6
85(0/100)/15	9.8	8.4
85(20/80)/15	9.3	9.0
85(40/60)/15	8.5	10.2
85(60/40)/15	4.8	4.0
85(80/20)/15	0.50	0.83

【0092】* 全て1オンスGould銅箔に関する90°剥皮試験である。

** 高められた表面処理銅箔を有する85(60/40)/15は90°剥離試験で10.5ポンド/インチの値を生ずる。

【0093】表3は、銅剥離および積層間結合強度について得られた結果を示している。さらに、積層間結合強度は、図2に示されているように破壊靭性の増加に直接比例した。

【0094】銅剥離強度に関して得られた値は、FR-4エポキシ樹脂に匹敵する。熱可塑性改質ポリシアヌレートに関する積層間結合強度は、エポキシ樹脂のそれをはるかに越える。

【0095】実施例6

コポリーアーフェニレン3,4'オキシジフェニレンテレフタルアミド(PPDOTA)紙(アラミド繊維マット)プレプレグ/ラミネートの製造

PPDOTA紙を110°Cの強制空気乾燥炉中で1時間

についてかなり少ないと示している。

【0091】

【表3】

乾燥して、アラミド繊維マット中の残留水分を全て除去した。含浸前にアラミド繊維マットを乾燥しないと、その複合体の積層中に膨れが生じる。しかしながら、上記の実施例5に記載された樹脂溶液を、樹脂溶液の浸透を良くするために利用し、ワニス中の固体含量を4.5%まで減少させた。このことは粘度をかなり低下させてアラミド繊維の潤滑を良好にした。

【0096】樹脂溶液を次いで、含浸処理塔を使用してアラミド繊維マットに含浸させた。生じたプリプレグを140°Cで約4分間熱処理して、MEK溶媒を除去して樹脂を“B段階”にした。次いで積層板をプリプレグの幾つかの層を重ね合わせそして約250°Cで約300psiの圧力下に2時間硬化することによって作製した。試験片の棒を作製して誘電率および面内熱膨張率を測定するため試験した。生成した積層板は、2.8(1GHzで測定)の誘電率を有していた。面内熱膨張率は、Tg以下で14ppm/°CでTg以上で-7ppm/°Cであった。

【0097】実施例7

熱伝導性強化ポリシアヌレート

熱伝導性ポリシアヌレートの溶液流延フィルムを、M E K中のシアネートプレポリマー85g(75%固体濃度)に窒化アルミニウム60gを添加する(少しづつ)ことによって調製した。シアネートプレポリマーは、M-ジシアネート/6F-ジシアネートの比が40/60(重量/重量)%であった。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を、M E K対PGMEAの全体の比がそれぞれ4:1であるように「テール(tail)溶媒」として添加した。その混合物を、媒体として鋼の小球を入れた容器中でりつぶした。すりつぶした後、6.7gのビスフェノールAFポリスルホン(M E K中50%固体濃度)および約100ppmの触媒を攪拌しながら添加した。混合物を次いで基体上にコートし、減圧下に乾燥して(溶媒除去のため)180°Cで2時間さらに220°Cで1時間硬化し、熱伝導性誘電複合材料を形成した。上記の方法は、酸化アルミニウムおよび窒化ホウ素のような他の熱伝導性ピグメントにも適用できる。

【0098】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

- 1) フッ素含有シアネートおよびフッ素含有熱可塑性重合体からなる硬化性物質であって、前記物質は温度180~325°Cで熱硬化可能であり、硬化された状態の前記物質は、その中に分散された前記フッ素含有熱可塑性重合体の複数の離散相を有するフッ素含有ポリシアヌレート網目構造を含み、前記熱可塑性重合体相はミクロン以下の大きさである、上記硬化性物質。
- 2) 約100ジュール/m²より大きい強靭性を有する前項1に記載の硬化された状態の物質。
- 3) 約2.6~3.0の透電率を有する前項2に記載の硬化された状態の物質。
- 4) 約180~320°Cのガラス転移温度を有する前項3に記載の硬化された状態の物質。

【0099】5) 約430~500°Cの範囲で崩壊する高温安定性を有する前項4に記載の硬化された状態の物質。

- 6) 前記シアネートが次の構造式:



(式中、Rはフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、R'はフッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、RまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されなければならないならず、そしてnは0~10である)を有する前項1に記載の硬化性物質。

- 7) 異なったモノマー、このモノマーのプレポリマー、異なったモノマーとの混合モノマーまた

は同じもしくは異なったモノマーとプレポリマーとの混合物からなる前項6に記載のシアネート。

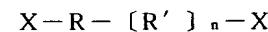
- 8) 前記フッ素含有熱可塑性重合体が次の構造式:



(式中、Xは-CN基と反応することが可能な任意の基であり、Rは、フッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、R'は、フッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、そしてRまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されなければならないならず、そしてnは0~100である)を有する前項1に記載の硬化性物質。

- 9) Xがヒドロキシル、アミノ、シアネートまたはエポキシよりなる群から選ばれる前項8に記載の熱可塑性重合体。

【0101】10) 次の構造式:



(式中、Xは-CN基と反応することが可能な任意の基であり、Rは、フッ素置換されていてもいなくてもよい脂肪族または芳香族基であり、R'は、フッ素置換されているかまたはされていない脂肪族または芳香族基であり、またはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、そしてRまたはR'の少なくとも1個はフッ素置換されなければならないならず、そしてnは0~100である)を有するフッ素含有熱可塑性重合体と混合された前項7に記載の硬化性物質。

- 11) 前記物質がメチルエチルケトンに完全に溶解性の前項1に記載の硬化性物質。

- 12) 前記未硬化物質の硬化を促進する触媒を含有する前項1に記載の硬化性物質。

【0102】13) 前記シアネートが4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニルシアネートまたはそのプレポリマーから生成される前項1に記載の硬化性物質。

- 14) 前記シアネートが、少なくとも1種類のフッ素含有シアネート樹脂を有する1種類より多いシアネート樹脂の混合物から生成される前項1に記載の硬化性物質。

- 15) 前記混合物の少なくとも1種類の成分がフッ素含有シアネートであって前記混合物のその他の成分が非フッ素含有シアネートであり、次の構造式:



(式中、Rは脂肪族または芳香族基であり、R'は脂肪族または芳香族基であるかまたはR'はエーテル、カルボニル、スルホニル、ホスフィド、スルフィドまたは無しである群から選ばれ、そしてnは0~10である)を有する、前記シアネートの混合物からなる前項10に記載の硬化性物質。

【0103】16) 前記混合物の前記シアネート成分が異なったモノマー、このモノマーのプレポリマー、異なったモノマーとの混合モノマーまたは同じもしくは異なるモノマーとプレポリマーとの混合物からなる前項15に記載の硬化性物質。

17) 前記シアネート混合物が6FジイソシアネートとM-ジイソシアネートとからなる前項16に記載の硬化性物質。

18) シアネート混合物のフッ素化シアネート成分が混合物の約80%～20%の範囲で存在し、非フッ素化シアネート成分が前記混合物の残余を構成する前項16に記載の硬化性物質。

19) シアネート混合物のフッ素化シアネート成分が混合物の約70%～30%の範囲で存在し、非フッ素化シアネート成分が前記混合物の残余を構成する前項16に記載の硬化性物質。

20) シアネート混合物のフッ素化シアネート成分が混合物の約60%～40%の範囲で存在し、非フッ素化シアネート成分が前記混合物の残余を構成する前項16に記載の硬化性物質。

【0104】21) 約60%の6Fジシアネート、40%のM-ジシアネートおよび15%の熱可塑性重合体を200ppmのオクタン酸マンガン、100ppmのオクタン酸亜鉛、1phrのビスフェノールA Fおよび2phrのノニルフェノールよりなる群から選ばれる触媒と共に含有する前項17に記載の硬化性物質。

22) 前記ポリシアヌレートが、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニルシアネートおよび4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェニルシアネートまたはそれらのプレポリマーからなる混合物から生成される前項1に記載の硬化性物質。

23) 前記熱可塑性重合体がポリ(アリーレンエーテル)である前項1に記載の硬化性物質。

24) 前記熱可塑性重合体がメチルエチルケトンおよび硬化前の前記ポリシアヌレート網状構造の両方に溶解できる前項1に記載の硬化性物質。

25) 前記熱可塑性重合体が少なくとも130℃のガラス転移温度を有する前項1に記載の硬化性物質。

【0105】26) 前記熱可塑性重合体が約160℃～220℃のガラス転移温度を有する前項1に記載の硬化性物質。

27) 前記ポリ(アリーレンエーテル)がバックボーン構造中にヘキサフルオロイソプロピリデンビスフェニル結合を含有する前項25に記載の硬化性物質。

28) 前記ポリ(アリーレンエーテル)がバックボーン構造中に少なくとも1個のスルホンまたはケトン部分を含有する前項25に記載の硬化性物質。

29) 前記ポリ(アリーレンエーテル)がビスフェノールA Fポリスルホンである前項25に記載の硬化性物質。

30) 前記ポリ(アリーレンエーテル)がビスフェノールA Fポリエーテルケトンである前項25に記載の硬化性物質。

【0106】31) 前記ポリ(アリーレンエーテル)が化学的官能基を含有する前項25に記載の硬化性物質。

32) 前記官能基が前記ポリ(アリーレンエーテル)の末端に置かれる前項31に記載の硬化性物質。

33) 前記反応性官能基がシアネート、エポキシ、または活性水素を含有する如何なる基よりなる群から選ばれる前項31に記載の硬化性物質。

34) 前記活性水素基がヒドロキシル、アミンまたはカルボン酸である前項33に記載の硬化性物質。

35) 前記ポリ(アリーレンエーテル)が2,500～30,000の平均分子量の範囲の分子量を有する前項23に記載の物質。

【0107】36) 前記分子量が約10,000～18,000の範囲内にある前項35に記載の物質。

37) 前記分子量が2,500～13,000の範囲内にある前項35に記載の物質。

38) 前記熱可塑重合体が約5%～50%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項23に記載の硬化性物質。

39) 前記熱可塑重合体が約10%～30%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項38に記載の硬化性物質。

40) 前記熱可塑性重合体が約15%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項39に記載の硬化性物質。

【0108】41) 前記熱可塑重合体が約5%～50%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項29に記載の硬化性物質。

42) 前記熱可塑性重合体が約10%～30%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項41に記載の硬化性物質。

43) 前記熱可塑性重合体が約15%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項42に記載の硬化性物質。

44) 前記熱可塑性重合体が約5%～50%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項30に記載の硬化性物質。

45) 前記熱可塑性重合体が約10%～30%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項44に記載の硬化性物質。

【0109】46) 前記熱可塑性重合体が約15%重量/重量パーセントの範囲で存在する前項45に記載の硬化性物質。

47) 前記シアネート混合物が約35～50重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約5～50重量%の量で存在する前項18に記載の硬化性物質。

48) 前記シアネート混合物が約95～50重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約5～50

重量%の量で存在する前項19に記載の硬化性物質。

49) 前記シアネート混合物が約95～50重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約5～50重量%の量で存在する前項20に記載の硬化性物質。

50) 前記シアネート混合物が約70～90重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約10～30重量%の量で存在する前項18に記載の硬化性物質。

【0110】51) 前記シアネート混合物が約70～90重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約10～30重量%の量で存在する前項19に記載の硬化性物質。

52) 前記シアネート混合物が約70～90重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約10～30重量%の量で存在する前項20に記載の硬化性物質。

53) 前記シアネート混合物が約85重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約15重量%の量で存在する前項18に記載の硬化性物質。

54) 前記シアネート混合物が約85重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約15重量%の量で存在する前項19に記載の硬化性物質。

55) 前記シアネート混合物が約85重量%の量で存在し、対応して前記熱可塑性重合体が約15重量%の量で存在する前項20に記載の硬化性物質。

【0111】56) エポキシ、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、ビスナジミドおよびジアセチレン樹脂よりなる群から選ばれる熱硬化性モノマーまたはプレポリマーを含有する前項10に記載の硬化性物質。

57) エポキシ、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、ビスナジミドおよびジアセチレン樹脂よりなる群から選ばれる熱硬化性モノマーまたはプレポリマーを含有する前項15に記載の硬化性物質。

58) エポキシ、ビスマレイミド、ベンゾシクロブテン、ビスナジミドおよびジアセチレン樹脂よりなる群から選ばれる熱硬化性モノマーまたはプレポリマーを含有する前項16に記載の硬化性物質。

59) 前項10に記載の前記硬化性物質を含浸された強化材からなり約200℃～325℃の温度範囲内で熱硬化できるプリプレグ。

60) 前項15に記載の前記硬化性物質を含浸された強化材からなり約200℃～325℃の温度範囲内で熱硬化できるプリプレグ。

【0112】61) 前項16に記載の前記硬化性物質を含浸された強化材からなり約200℃～325℃の温度範囲内で熱硬化できるプリプレグ。

62) 前項58に記載の前記硬化性物質を含浸された強化材からなり約200℃～325℃の温度範囲内で熱硬化できるプリプレグ。

63) 前記強化材がガラス織物である前項59に記載のプリプレグ。

64) 前記ガラス織物がE-ガラス製である前項63

に記載のプリプレグ。

65) 前記ガラス織物がK-ガラス製である前項63に記載のプリプレグ。

66) 前記ガラス織物がS-ガラス製である前項63に記載のプリプレグ。

67) 前記ガラス織物がD-ガラス製である前項63に記載のプリプレグ。

68) 前記強化材が不織アラミド繊維マットである前項59に記載のプリプレグ。

69) 前記強化材が発泡ポリテトラフルオロエチレンのマットである前項59に記載のプリプレグ。

【0113】70) 前記強化材が織製または一方向炭素繊維である前項59に記載のプリプレグ。

71) 前記強化材がガラス織物である前項60に記載のプリプレグ。

72) 前記ガラス織物がE-ガラス製である前項71に記載のプリプレグ。

73) 前記ガラス織物がK-ガラス製である前項71に記載のプリプレグ。

20 74) 前記ガラス織物がS-ガラス製である前項71に記載のプリプレグ。

75) 前記ガラス織物がD-ガラス製である前項71に記載のプリプレグ。

76) 前記強化材が不織アラミド繊維マットである前項60に記載のプリプレグ。

77) 前記強化材が発泡ポリテトラフルオロエチレンのマットである前項60に記載のプリプレグ。

【0114】78) 前記強化材が織製または一方向炭素繊維である前項60に記載のプリプレグ。

79) 前記強化材がガラス織物である前項61に記載のプリプレグ。

80) 前記ガラス織物がE-ガラス製である前項79に記載のプリプレグ。

81) 前記ガラス織物がK-ガラス製である前項79に記載のプリプレグ。

82) 前記ガラス織物がS-ガラス製である前項79に記載のプリプレグ。

83) 前記ガラス織物がD-ガラス製である前項79に記載のプリプレグ。

40 84) 前記強化材が不織アラミド繊維マットである前項61に記載のプリプレグ。

85) 前記強化材が発泡ポリテトラフルオロエチレンのマットである前項61に記載のプリプレグ。

【0115】86) 前記強化材が織製または一方向炭素繊維である前項61に記載のプリプレグ。

87) 前記強化材がガラス織物である前項62に記載のプリプレグ。

88) 前記ガラス織物がE-ガラス製である前項87に記載のプリプレグ。

50 89) 前記ガラス織物がK-ガラス製である前項87

に記載のプリプレグ。

9 0) 前記ガラス織物がS-ガラス製である前項8 7に記載のプリプレグ。

9 1) 前記ガラス織物がD-ガラス製である前項8 7に記載のプリプレグ。

9 2) 前記強化材が不織アラミド繊維マットである前項6 2に記載のプリプレグ。

9 3) 前記強化材が発泡ポリテトラフルオロエチレンのマットである前項6 2に記載のプリプレグ。

9 4) 前記強化材が織製または一方向炭素繊維である前項6 2に記載のプリプレグ。

【0 1 1 6】9 5) 前項5 9に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

9 6) 前項6 0に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

9 7) 前項6 1に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

9 8) 前項6 2に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

9 9) 前項6 3に記載のプリプレグを含み、前記プリプレグが約3.1～3.4の誘電率および約12～20の熱膨張率を有する、複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 0) 前項6 8に記載のプリプレグを含み、該プリプレグが約3.1～3.4の誘電率および約4～10の熱膨張率を有する、複数の接着層からなる硬化積層板。

【0 1 1 7】1 0 1) 前項6 9に記載のプリプレグを含み、該プリプレグが約2.3～2.5の誘電率を有する、複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 2) 前項7 0に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 3) 前項7 1に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 4) 前項7 6に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 5) 前項7 7に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 6) 前項7 9に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 7) 前項8 4に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 8) 前項8 5に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 0 9) 前項8 7に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

【0 1 1 8】1 1 0) 前項9 2に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 1 1) 前項9 3に記載のプリプレグを含む複数の接着層からなる硬化積層板。

1 1 2) 導電性粒子を有する混合物中に前項1 0に記載の硬化性物質を含む導電性複合材料を形成することが

可能な混合物。

1 1 3) 前記導電性粒子が金属である前項1 1 2に記載の混合物。

1 1 4) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチタン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項1 1 3に記載の混合物。

1 1 5) 前記導電性粒子が炭素である前項1 1 2に記載の混合物。

1 1 6) 導電性粒子を有する混合物中に前項1 5に記載の硬化性物質を含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

【0 1 1 9】1 1 7) 前記導電性粒子が金属である前項1 1 6に記載の混合物。

1 1 8) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチタン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項1 1 7に記載の混合物。

1 1 9) 前記導電性粒子が炭素である前項1 1 6に記載の混合物。

1 2 0) 導電性粒子を有する混合物中に前項1 6に記載の硬化性物質を含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

1 2 1) 前記導電性粒子が金属である前項1 2 0に記載の混合物。

1 2 2) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチタン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項1 2 1に記載の混合物。

【0 1 2 0】1 2 3) 前記導電性粒子が炭素である前項1 2 0に記載の混合物。

1 2 4) 導電性粒子を有する混合物中に前項5 9に記載の前記プリプレグを含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

1 2 5) 前記導電性粒子が金属である前項1 2 4に記載の混合物。

1 2 6) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチタン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項1 2 5に記載の混合物。

1 2 7) 導電性粒子を有する混合物中に前項6 3に記載の前記プリプレグを含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

1 2 8) 前記導電性粒子が金属である前項1 2 7に記載の混合物。

1 2 9) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチタン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項1 2 8に記載の混合物。

【0 1 2 1】1 3 0) 導電性粒子を有する混合物中に

前項70に記載の前記プリプレグを含む導電性複合材料を形成することが可能な混合物。

131) 前記導電性粒子が金属である前項130に記載の混合物。

132) 前記金属が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、鉄、亜鉛、タンクスチン、モリブデンおよびそれらの合金および混合物よりなる群から選ばれる前項131に記載の混合物。

133) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項10に記載の硬化性物質を含む熱伝導性複合材料を形成することが可能な混合物。

134) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項133に記載の混合物。

【0122】135) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項15に記載の硬化性物質を含む熱伝導性複合材料を形成することが可能な混合物。

136) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項135に記載の混合物。

137) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項16に記載の硬化性物質を含む熱伝導性複合材料を形成することが可能な混合物。

138) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項135に記載の混合物。

139) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項59に記載のプリプレグを含む熱伝導性複合材料を形成することが可能な混合物。

【0123】140) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項139に記載の混合物。

141) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項63に記載のプリプレグを含む熱伝導性複合材料を形成する混合物。

142) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項141に記載の混合物。

143) 熱伝導性粒子を有する混合物中に前項70に記載のプリプレグを含む熱伝導性複合材料を形成する混合物。

144) 前記熱伝導性粒子が酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、ダイヤモンドおよびシリカよりなる群から選ばれる前項143に記載の混合物。

【0124】145) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項10に記載の硬化性物質を含む混合物。

146) 約25～約65体積%の中空ガラス球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項15に記載の硬化性物質を含む混合物。

147) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項16に記載の硬化性物質を含む混合物。

148) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項50に記載の硬化性物質を含む混合物。

149) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項59に記載のプリプレグを含む混合物。

150) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項63に記載のプリプレグを含む混合物。

【0125】151) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項68に記載のプリプレグを含む混合物。

152) 約25～約65体積%の中空ガラス球またはシリカ球を有し、各前記の球が約5μ～25μの範囲内の直径を有する、混合物中に前項69に記載のプリプレグを含む混合物。

153) 約20～70重量%のシリカ粒子を有する混合物中に前項10に記載の硬化性物質を含む混合物。

154) 約20～70重量%のシリカ粒子を有する混合物中に前項15に記載の硬化性物質を含む混合物。

155) 約20～70重量%のシリカ粒子を有する混合物中に前項16に記載の硬化性物質を含む混合物。

【0126】156) 約20～70重量%のシリカ粒子を有する混合物中に前項58に記載の硬化性物質を含む混合物。

157) 約20～70重量%のシリカを有する混合物中に前項59に記載のプリプレグを含む混合物。

158) 約20～70重量%のシリカを有する混合物中に前項63に記載のプリプレグを含む混合物。

159) 約20～70重量%のシリカを有する混合物中に前項68に記載のプリプレグを含む混合物。

160) 約20～70重量%のシリカを有する混合物中に前項69に記載のプリプレグを含む混合物。

【0127】161) 約20～70重量%のシリカを

有する混合物中に前項70に記載のプリプレグを含む混合物。

162) 触媒として有機金属化合物を含有する前項10に記載の硬化性物質。

163) 前記有機金属化合物触媒がマンガン、コバルト、銅または亜鉛のキレートよりなる群から選ばれる前項162に記載の硬化性物質。

164) 前記有機金属化合物触媒が、樹脂100部についてただ金属だけの重量部として、50～300ppmの濃度で存在するオクタン酸マンガンである前項163に記載の硬化性物質。

165) 前記有機金属化合物触媒が約50～250ppmの濃度で存在する銅アセチルアセトナトである前項12に記載の硬化性物質。

166) 前記有機金属化合物触媒が約50～250ppmの濃度で存在するコバルトアセチルアセトナトである前項12に記載の硬化性物質。

【0128】167) 前記有機金属化合物触媒が約50～300ppmの濃度で存在するナフテン酸銅である前項12に記載の硬化性物質。

168) 前記有機金属化合物触媒が約50～300ppmの濃度で存在するナフテン酸コバルトである前項12に記載の硬化性物質。

169) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態の前記シアネートに溶解できる前項164に記載の硬化性物質。

170) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態の前記シアネートに溶解できる前項165に記載の硬化性物質。

171) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態の前記シアネートに溶解できる前項166に記載の硬化性物質。

172) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態の前記シアネートに溶解できる前項167に記載の硬化性物質。

173) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態の前記シアネートに溶解できる前項168に記載の硬化性物質。

【0129】174) 活性水素を含有する触媒を含有する前項162に記載の硬化性物質。

175) 前記触媒が約1～6phrの範囲で存在するビスフェノールAを含む前項174に記載の硬化性物質。

176) 前記ノニルフェノールが約1～6phrの範囲で存在するビスフェノールAを含む前項174に記載の硬化性物質。

177) 前記2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが約1～4phrの範囲で存在するビスフェノールAを含む前項174に記載の硬化性物質。

178) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化

状態のシアネートに溶解しうる前項175に記載の硬化性物質。

179) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態のシアネートに溶解しうる前項176に記載の硬化性物質。

【0130】180) 前記触媒がメチルエチルケトンおよび未硬化状態のシアネートに溶解しうる前項177に記載の硬化性物質。

181) 前項95に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

182) 前項96に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

183) 前項97に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

184) 前項98に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

【0131】185) 前項99に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

186) 前項100に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

187) 前項101に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

188) 前項102に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

189) 前項103に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

【0132】190) 前項104に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

191) 前項105に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこ

に結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

192) 前項106に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

193) 前項107に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

194) 前項108に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

195) 前項109に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

【0133】196) 前項110に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

197) 前項111に記載の少なくとも1枚の積層板と電気回路化に適する複合材料構造を形成するためにそこに結合された少なくとも1層の伝導性金属の積層板からなる回路板。

198) 複数の層からなり、その少なくとも1層が前項10に記載の硬化状態の物質で形成され、その少なくとも1層が熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成される複数の層からなる物品。

199) 前記の層の少なくとも1層が前項15に記載の硬化状態の物質で形成され、前記の層の少なくとも1層が熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成される複数の層からなる物品。

【0134】200) 前記の層の少なくとも1層が前項16に記載の硬化状態の物質で形成され、前記の層の少なくとも1層が熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成される複数の層からなる物品。

201) 前記の層の少なくとも1層が前項58に記載の硬化状態の物質で形成され、前記の層の少なくとも1層が熱可塑性または熱硬化性樹脂で形成される複数の層からなる物品。

202) 前記の層の1層またはそれ以上がその中に埋込まれた導電性金属パターンを含有する前項198に記載の物品。

203) 前記の層の1層またはそれ以上がその中に埋込まれた導電性金属パターンを含有する前項199に記載の物品。

204) 前記の層の1層またはそれ以上がその中に埋込まれた導電性金属パターンを含有する前項200に記

載の物品。

205) 前記の層の1層またはそれ以上がその中に埋込まれた導電性金属パターンを含有する前項201に記載の物品。

【0135】206) ポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネット樹脂から生成されるポリシアヌレートよりなる群から選ばれる同一または異なるてもよい複数の熱可塑性または熱硬化性の層からなる前項198に記載の物品。

207) ポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネット樹脂から生成されるポリシアヌレートよりなる群から選ばれる同一または異なるてもよい複数の熱可塑性または熱硬化性の層からなる前項199に記載の物品。

208) ポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネット樹脂から生成されるポリシアヌレートよりなる群から選ばれる同一または異なるてもよい複数の熱可塑性または熱硬化性の層からなる前項200に記載の物品。

209) ポリイミド、感光性ポリイミド、エポキシ、ベンゾシクロブテンおよび感光性シアネット樹脂から生成されるポリシアヌレートよりなる群から選ばれる同一または異なるてもよい複数の熱可塑性または熱硬化性の層からなる前項201に記載の物品。

【0136】210) 熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供するために、前項10に記載の熱硬化性材料が溶媒溶液または溶融溶液から導電性電気回路層上に塗布され、物品が前記の熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とする、重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性電気回路層からできている多層物品。

211) 熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供するために、前項15に記載の熱硬化性材料が溶媒溶液または溶融溶液から導電性電気回路層上に塗布され、物品が前記の熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とする、重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性電気回路層からできている多層物品。

212) 熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供するために、前項16に記載の熱硬化性材料が溶媒溶液または溶融溶液から導電性電気回路層上に塗布され、物品が前記の熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とする、重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性電気回路層からできている多層物品。

213) 熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供するために、前項58に記載の熱硬化性材料が溶媒溶液または溶融溶液から導電性電気回路層上に塗布され、物品が前記の熱硬化性材料中にひとそろいまたは複数の交番配線回路網を有することを特徴とす

る、重合体、セラミックまたは多層基体上の導電性電気回路層からできている多層物品。

【0137】214) 前記熱硬化性材料を硬化後に均一な誘電層を提供するために、前項10に記載の前記硬化性物質が溶媒溶液または溶融物から前記基体上に塗布される多層物品を作製する方法。

215) 前記熱硬化性材料を硬化後に均一な誘電層を提供するために、前項15に記載の前記硬化性物質が溶媒溶液または溶融物から前記基体上に塗布される多層物品を作製する方法。

216) 前記熱硬化性材料を硬化後に均一な誘電層を提供するために、前項16に記載の前記硬化性物質が溶媒溶液または溶融物から前記基体上に塗布される多層物品を作製する方法。

217) 前記熱硬化性材料を硬化後に均一な誘電層を提供するために、前項58に記載の前記硬化性物質が溶媒溶液または溶融物から前記基体上に塗布される多層物品を作製する方法。

218) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供する前項214に記載の方法。

219) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供する前項215に記載の方法。

220) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供する前項216に記載の方法。

【0138】221) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を提供する前項217に記載の方法。

222) 溶媒溶液または溶融物から前項10に記載の前記硬化性物質が基体に、前記熱硬化性材料を硬化後均一な誘電層を与えることからなる多層物品を作製する方法。

223) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬

化後平面化された表面を有する誘電層を与える前項222に記載の方法。

224) 溶媒溶液または溶融物から前項15に記載の前記硬化性物質が基体に、前記熱硬化性材料を硬化後均一な誘電層を与えることからなる多層物品を作製する方法。

225) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を与える前項224に記載の方法。

10 226) 溶媒溶液または溶融物から前項16に記載の前記硬化性物質が基体に、前記熱硬化性材料を硬化後均一な誘電層を与えることからなる多層物品を作製する方法。

【0139】227) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を与える前項226に記載の方法。

228) 溶媒溶液または溶融物から前項58に記載の前記硬化性物質が基体に、前記熱硬化性材料を硬化後均一な誘電層を与えることからなる多層物品を作製する方法。

20 229) 前記熱硬化性材料が、前記熱硬化性材料を硬化後平面化された表面を有する誘電層を与える前項228に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】連続積層工程の略図。

【図2】本発明の組成物の動力学的挙動のグラフ。

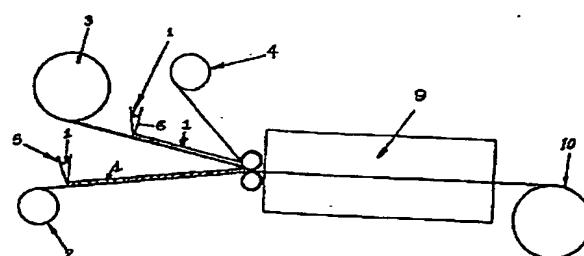
【図3】本発明の混合物の破壊靭性におよぼす熱可塑性改質剤濃度の効果を示すグラフ。

【図4】本発明の混合物の破壊靭性におよぼすシアネット混合組成物の効果を示すグラフ。

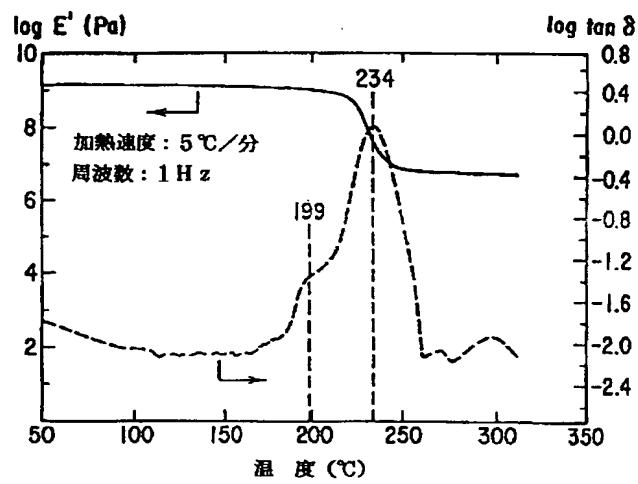
30 【図5】シアネット混合物中のシアネットの1種類を変えることの熱可塑性樹脂のTgにおよぼす効果を示すグラフ。

【図6】本発明の改質ポリシアヌレートの破壊靭性におよぼすシアネット混合物の効果を示すグラフ。

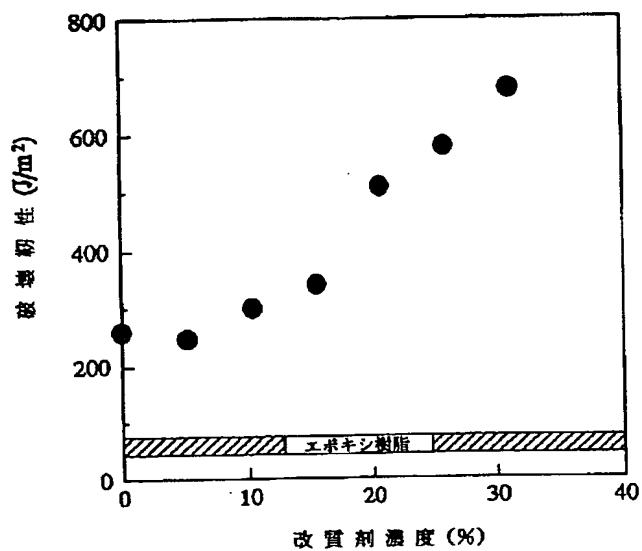
【図1】



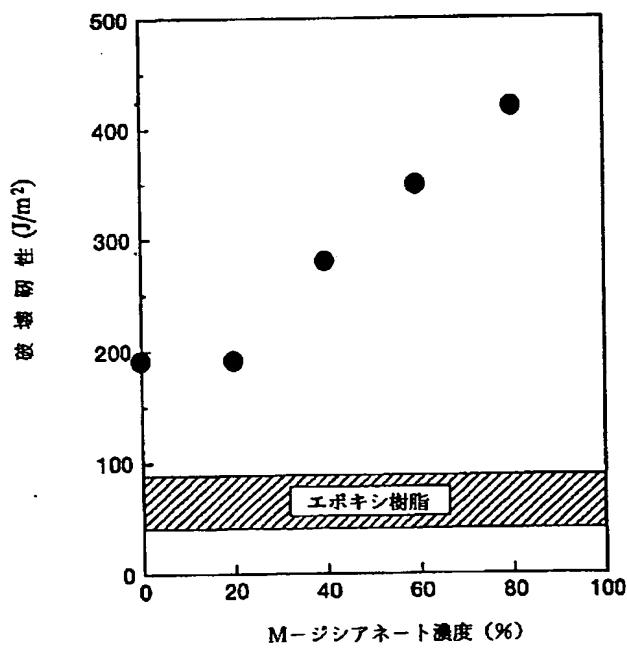
【図2】



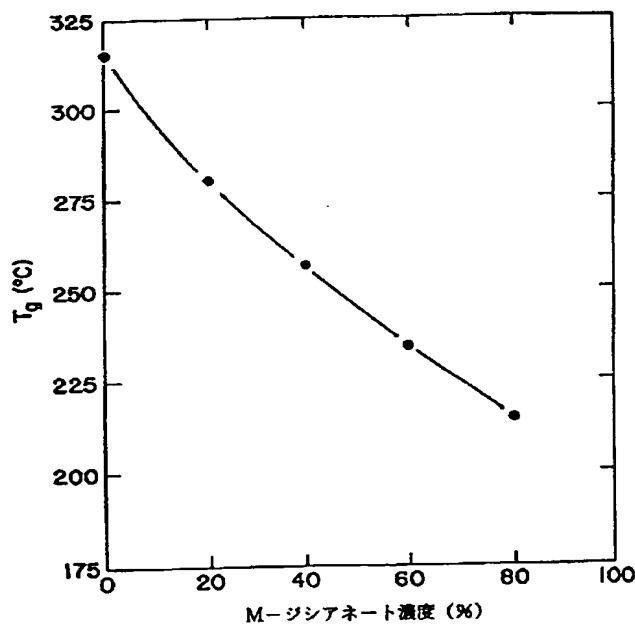
【図3】



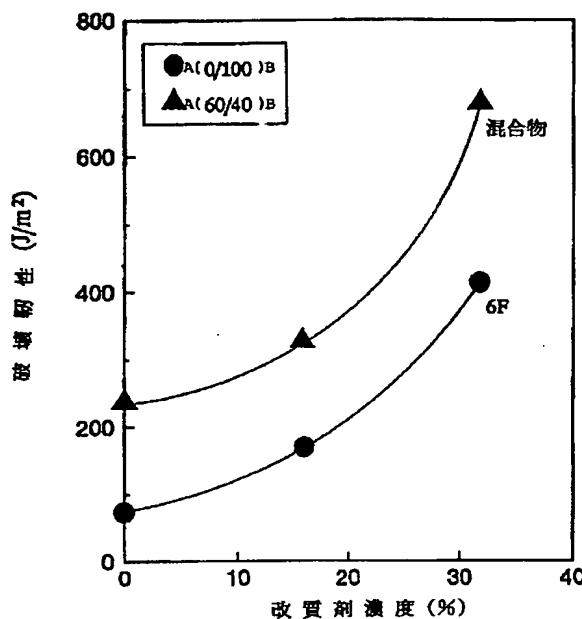
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
// C O 8 G 65/40	N Q W	9167-4 J		
75/20	N T V	7308-4 J		
79/04	N U P	7308-4 J		

(72)発明者 ジエフリー・ティー・ゴトロー
アメリカ合衆国ニューヨーク州13760. エ
ンドウェル、フォックスボロレイン1300
(72)発明者 ジエフリー・シー・ヘドリック
アメリカ合衆国ニューヨーク州10566. ピ
ークスキル、ピラドライブ75
(72)発明者 コンスタンティノス・パパトマス
アメリカ合衆国ニューヨーク州13760. エ
ンディコット、コベントリーロード75

(72)発明者 ニランジヤン・エム・パテル
アメリカ合衆国ニューヨーク州12590. ウ
オツビンガーズフォールズ、スカーバラレ
イン25ビー

(72)発明者 ジエイン・エム・シヨー
アメリカ合衆国コネチカット州06877. リ
ツジフィールド、ウイルトンロードウエス
ト336

(72)発明者 アルフレッド・ビーベック
アメリカ合衆国ニューヨーク州12524. フ
ィツシユキル、マウラーブルックドライブ